

DICHLOROPHOSPHATE VON UEBERGANGSMETALLEN
DER IV., V. UND VI. GRUPPE DES PERIODENSYSTEMS

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
dem Fachbereich Chemie
der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

von
MERVAT EL ESSAWI
aus Tanta / Aegypten

Marburg/Lahn 1978

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

DICHLOROPHOSPHATE VON UEBERGANGSMETALLEN
DER IV., V. UND VI. GRUPPE DES PERIODENSYSTEMS

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Fachbereich Chemie
der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

MERVAT EL ESSAWI

aus Tanta / Aegypten

Marburg/Lahn 1978

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg



Von dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 6. Dezember 1978

Tag der mündlichen Prüfung am 20. Dezember 1978

Berichterstatter: Prof. Dr. K. Dehnicke

Mitberichterstatter: Prof. Dr. D. Reinen

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Theoretischer Teil	
2.1. Darstellung von $[\text{NbOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4$, $\text{NbOCl}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2)\text{POCl}_3$ $\text{NbOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$ und $\text{TaOCl}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2)$	10
2.2. Darstellung von $\text{ZrCl}_3(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$, $\text{ZrOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$ und $\text{HfOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$	12
2.3. Darstellung von $\text{ReO}_3(\text{O}_2\text{PCl}_2)\text{POCl}_3$	13
2.4. Reaktion von WCl_6 in POCl_3 mit Cl_2O	14
2.4.1. Darstellung von $\text{WO}_2\text{Cl}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$	15
2.4.2. Darstellung von $\text{WO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$	15
2.5. Reaktion von ThCl_4	15
2.6. Eigenschaften der Dichlorophosphate	16
2.6.1. Eigenschaften von $[\text{NbOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4$	16
2.6.2. Eigenschaften von $\text{NbOCl}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$	16
2.6.3. Eigenschaften von $\text{NbOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$	16
2.6.4. Eigenschaften von $\text{TaOCl}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2)$	16
2.6.5. Eigenschaften von $\text{ZrCl}_3(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$	16
2.6.6. Eigenschaften von $\text{ZrOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$ und $\text{HfOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$	17
2.6.7. Eigenschaften von $\text{ReO}_3(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$	17
2.6.8. Eigenschaften von $\text{WO}_2\text{Cl}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$	17
2.6.9. Eigenschaften von $\text{WO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$	17
2.6.10. Eigenschaften von ThCl_4	17
2.7. Kristallstruktur von $[\text{NbOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4$	18

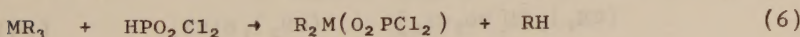
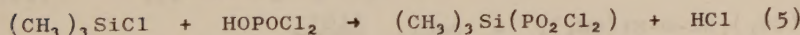
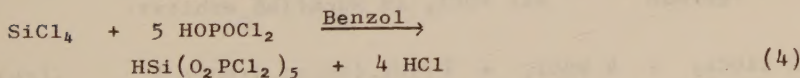
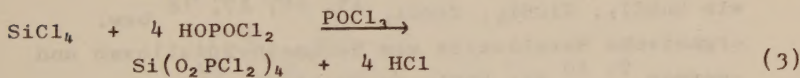
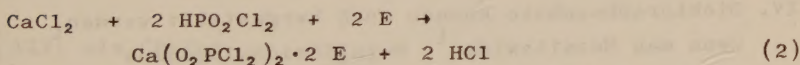
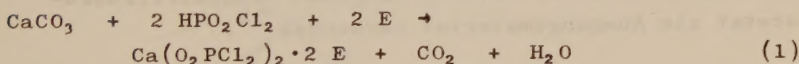
	Seite
2.8.	Schwingungsspektren 25
2.8.1.	Schwingungsspektrum von [NbOCl ₃ ·POCl ₃] ₄ 25
2.8.2.	Schwingungsspektrum von NbOCl ₂ (O ₂ PCl ₂)·POCl ₃ 29
2.8.3.	Schwingungsspektrum von NbOCl(O ₂ PCl ₂) ₂ und TaOCl ₂ (O ₂ PCl ₂) 32
2.8.4.	Schwingungsspektrum von ZrCl ₃ (O ₂ PCl ₂)·POCl ₃ 37
2.8.5.	Schwingungsspektrum von ZrOCl(O ₂ PCl ₂)·POCl ₃ und HfOCl(O ₂ PCl ₂)·POCl ₃ 40
2.8.6.	Schwingungsspektrum von ReO ₃ (O ₂ PCl ₂)·POCl ₃ 43
2.8.7.	Schwingungsspektrum von WO ₂ Cl(O ₂ PCl ₂) 47
2.8.8.	Schwingungsspektrum von WO ₂ Cl ₂ ·POCl ₃ 49
3.	Experimenteller Teil
3.1.	Allgemeine Methoden 57
3.2.	Reinigung von Phosphoroxidchlorid 57
3.3.	Darstellung von Dichlormonoxid 57
3.4.	Darstellung von Metallchloriden 58
3.5.	Darstellung von WOCl ₄ 58
3.6.	Darstellung der Dichlorophosphate 58
3.6.1.	Darstellung von [NbOCl ₃ ·POCl ₃] ₄ 58
3.6.2.	Darstellung von NbOCl ₂ (O ₂ PCl ₂)·POCl ₃ 59

	Seite
3.6.3. Darstellung von $\text{NbOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$	59
3.6.4. Darstellung von $\text{TaOCl}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2)$	59
3.6.5. Darstellung von $\text{ZrCl}_3(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$	59
3.6.6. Darstellung von $\text{ZrOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$	60
3.6.7. Darstellung von $\text{HfOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$	60
3.6.8. Darstellung von $\text{ReO}_3(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$	60
3.6.9. Darstellung von $\text{WO}_2\text{Cl}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$	61
3.6.10. Darstellung von $\text{WO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$	61
4. Zusammenfassung	62
Literaturverzeichnis	64

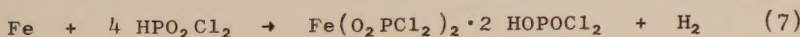
1. Einleitung und Aufgabenstellung

1911 haben Basette und Taylor Umsetzungen von Metalloxiden (Mg-, Ca-, Mn-Oxid) mit Phosphoroxidchlorid in Anwesenheit von organischen Solvaten wie Acetylacetat durchgeführt¹ und dabei Kristalle mit der Formel $\text{MO}(\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4) \cdot 2 \text{ E}$ erhalten. Erst 1963 haben Danielsen und Rasmussen² die Kristallstruktur der Manganverbindung untersucht. Sie konnten zeigen, daß es sich dabei um ein Dichlorophosphat mit der Strukturformel $\text{Mn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2 \cdot 2 \text{ E}$ handelte. Seitdem sind viele Dichlorophosphate von Metallen der Haupt- und Uebergangsgruppen untersucht worden, da die Dichlorophosphatgruppe ein vielseitiges und reizvolles Koordinationsverhalten aufweist, Dichlorophosphate lassen sich mit Hilfe zahlreicher Methoden herstellen:

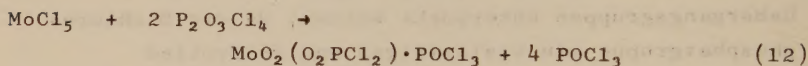
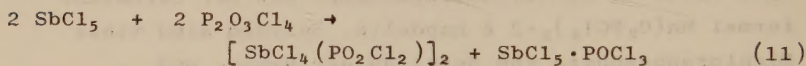
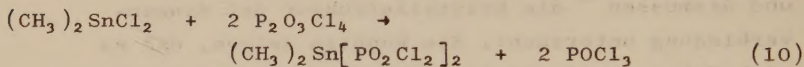
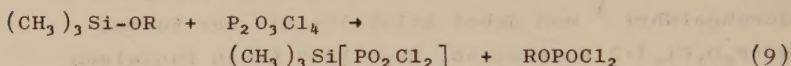
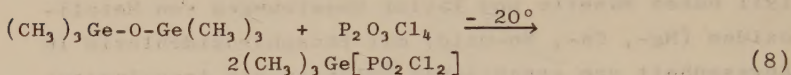
I. Die Reaktion von Metallcarbonaten³, Metallchloriden^{4, 5}, organischen Metallverbindungen^{6, 7} und sogar von Metallen⁸ (Fe, Co und Ni) mit Dichlorophosphorsäure führt in folgender Weise zu Dichlorophosphaten:



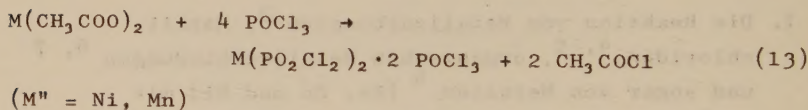
M = Al, Ga, In



II. Der Umsatz von organischen Metall-Verbindungen
und Metallchloriden mit $P_2O_3Cl_4$ ^{9, 10, 11, 12, 13}:

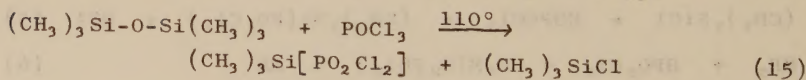
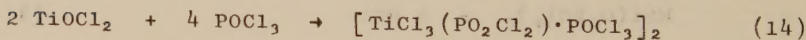


III. Die Reaktion von Metallacetaten mit $POCl_3$ ⁸:

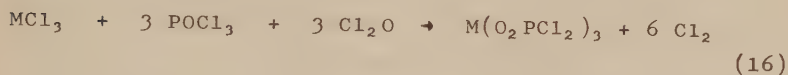


Auch Neodym(tris)-dichlorophosphat kann nach diesem Prinzip dargestellt werden, wenn man Neodymtrifluoroacetat als Ausgangsmaterial verwendet ¹⁴.

IV. Dichlorophosphate können auch hergestellt werden, wenn man Metalloxide ¹, Metalloxidhalogenide wie $SnOCl_2$, $TiOCl_2$, $ZrOCl_2$ ^{15, 16, 17, 18} bzw. organische Metalloxide wie Hexamethyldisiloxan und -german ^{9, 10} mit $POCl_3$ am Rückfluß erhitzt:



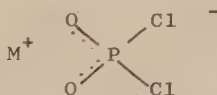
V. Eine weitere Methode zur Darstellung von Dichlorophosphaten besteht in der Umsetzung von Metallchloriden mit Dichlormonoxid bei Anwesenheit von Phosphoroxidchlorid:



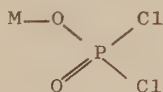
M = Al, Tl, Fe^{19, 20}

Das Interesse an der Chemie der Dihalogenophosphate ist zum großen Teil mit der Strukturvielfalt dieser Gruppe zu erklären. Bisher sind folgende Arten der Koordination bekannt:

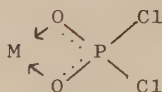
[I] als ionogene Baugruppe



[II] als monofunktionelle Gruppe



[III] als Chelat



[IV] als Brückenligand in dimeren oder polymeren
Metallchlorophosphaten

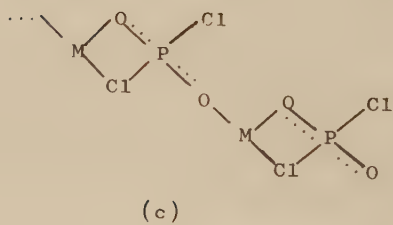
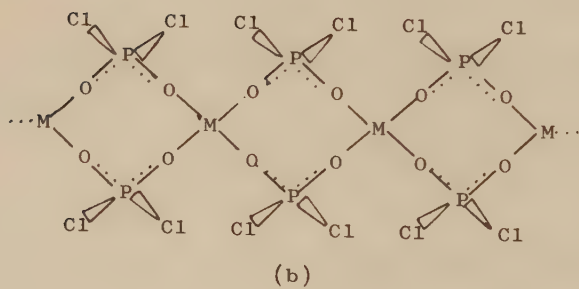
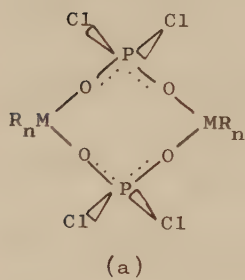
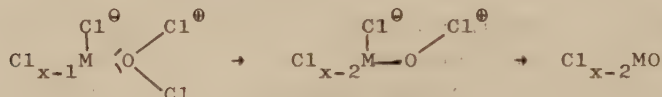


Tabelle 1 gibt eine Uebersicht von bisher bekannten
Dichlorophosphaten in verschiedenen Strukturtypen

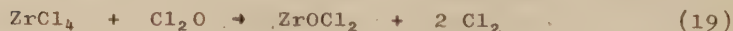
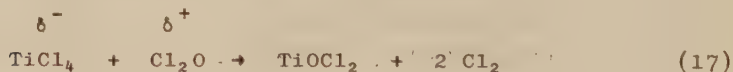
		Lit.
Typ I	$\text{Be}^{2+} 2[\text{O}_2\text{PCl}_2]^-$	19
	$\text{Cl}_4\text{Sb}(\text{Pyridin})_2^+ [\text{PO}_2\text{Cl}_2]$	12
Typ II	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{O}_2\text{PF}_2)$	21
	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{OPOCl}_2$	10
	$\text{Cl}_4\text{Sb}(\text{Pyridin})\text{OPOCl}_2$	12
Typ III	$\text{Tl}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_3$	20
	$\text{Bi}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_3 \cdot \text{POCl}_3$	22
	$\text{TiO}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$	23
	$\text{VOCl}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$	24
Typ IVa	$[(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{O}_2\text{PCl}_2)]_3$	6, 7
	$[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(\text{O}_2\text{PCl}_2)]_2$	6, 7
	$[(\text{CH}_3)_2\text{In}(\text{O}_2\text{PCl}_2)]_2$	6, 7
	$[\text{Cl}_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3]_2$	15
	$[\text{Cl}_4\text{Sb}(\text{O}_2\text{PCl}_2)]_2$	12
	$[\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3]_2$	15
	$[\text{Cl}_3\text{Zr}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3]_2$	15
Typ IVb	$\text{Mg}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2 \cdot 2 \text{POCl}_3$	25
	$\text{Ca}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	3
	$\text{M}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_3 \quad \text{M} = \text{Al, Ga, In}$	19
	$\text{Si}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_4$	5
	$\text{Mn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	2
	$\text{Mn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2 \cdot 2 \text{POCl}_3$	8
	$\text{Nd}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_3$	14
Typ IVc	$[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3]_\infty$	13

Problemstellung

Die Reaktion von Dichlormonoxid mit Metallchloriden führt zum Austausch zweier Cl-Atome gegen Sauerstoff. Die Reaktion kann als Redox-Reaktion der beteiligten entgegengesetzt polarisierten Cl-Spezies von Cl_2O und MCl_x verstanden werden:



Der Primärschritt ist die Addition des Cl_2O am Metallchlorid, dann erfolgt Abspaltung von Chlor und damit die Bildung von Hypochlorit. Der weitere Verlauf der Reaktion ist schließlich davon abhängig, in welchem Maße das Zentralatom das positivierte $\text{Cl}^\oplus$ die Hypochloritgruppe zu polarisieren vermag. Ist diese genügend groß, so erfolgt eine weitere Chlorabspaltung bis zur Stufe des Oxidchlorids. Z.B. führt die Reaktion des Cl_2O mit TiCl_4 ¹⁷, TaCl_5 ²⁶ oder ZrCl_4 ²⁷ zur Metalloxidchloridbildung:

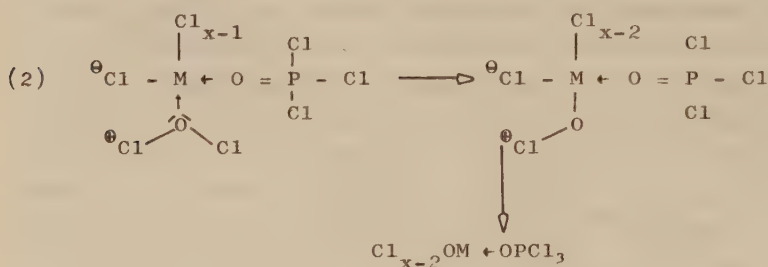


Mitunter wirkt Cl_2O gleichzeitig als oxidierendes Agens wie bei der allerdings nur an der Oberfläche von TiCl ²⁰ nachgewiesenen TiOCl -Bildung:



Rheniumpentachlorid reagiert ebenfalls mit Cl_2O und bildet ReO_3Cl ²⁸. In diesem Fall handelt es sich um eine kombinierte Reaktion, bei der sowohl das Re oxidiert wird, als auch zugleich ein $2 \text{Cl}^\ominus/\text{O}^{2\ominus}$ -Austausch stattfindet.

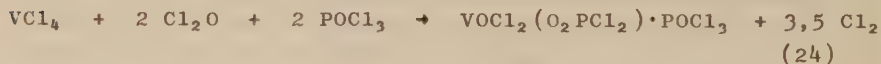
Bei Uebergangsmetallchloriden, die mit POCl_3 solvatisiert sind, beobachtet man daneben noch einen anderen Reaktionstyp (2). Er ist gekennzeichnet durch die Ausbildung von $\text{M} = \text{O}$ -Mehrfachbindungen in den Reaktionsprodukten des meist terminalen Typs. Ursache hierfür scheint die Tendenz der Uebergangsmetalle zur Ausbildung von Metall-Sauerstoff-Mehrfachbindung zu sein. Für diesen Reaktionstyp hat man sich die primäre Attacke des Cl_2O am Metallatom vorzustellen:



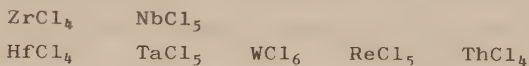
Ein charakteristisches Beispiel bildet die Synthese von $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$ ¹³ aus $\text{MoCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ mit Dichlormonoxid:



Schließlich sollten sich auch Beispiele finden lassen, bei denen gleichzeitig beide Reaktionstypen (1) und (2) ablaufen und zur Ausbildung von Metalloxo-dichlorophosphaten Anlaß geben ²⁴:



Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, anhand einiger Uebergangsmetallchloride und ihrer Reaktionen mit $\text{Cl}_2\text{O}/\text{POCl}_3$ zu prüfen, ob es allgemein verständliche Reaktionstypen gibt und unter welchen Gesichtspunkten diese Reaktionen zu ordnen sind. Zu diesem Zweck werden die wasserfreien Metallchloride

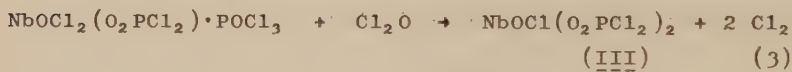
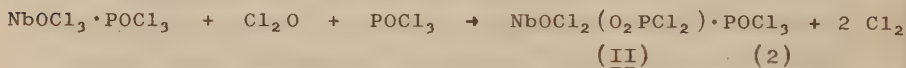
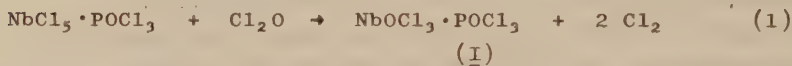


in POCl_3 -Lösung unter verschiedenen Bedingungen mit Cl_2O umgesetzt und die entstehenden Reaktionsprodukte charakterisiert. Die Auswahl dieser Metallchloride geschieht unter Berücksichtigung der bereits bekannten Reaktionen einerseits und unter Berücksichtigung ihres Lewis-aciden Charakters andererseits.

2. Darstellung und Eigenschaften der Dichlorophosphate

2.1. Dichlorophosphate von Niob und Tantal

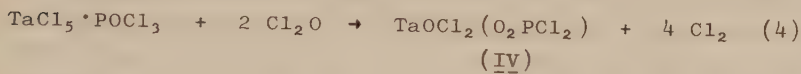
Leitet man in eine Lösung von Niobpentachlorid in Phosphoroxidchlorid einen mit Stickstoff als Trägergas verdünnten Cl_2O -Gasstrom ein, so lassen sich je nach der angewandten Stöchiometrie drei verschiedene Reaktionsprodukte isolieren:



Während die Präparate I und II durch Einengen und Abkühlen der Lösungen kristallisieren, entsteht III als offensichtlich polymeres, sehr schwer lösliches Reaktionsprodukt beim Erreichen der nach Gl. (3) erforderlichen Menge Cl_2O als feinpulverige, spontane Fällung. Alle Präparate I - III sind weiße, hygroskopische Festkörper, die keine kongruenten Schmelzpunkte aufweisen. Die Formulierung der Startsubstanz $\text{NbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ ergibt sich aus der Kenntnis ihrer Existenz im kristallinen Zustand ²⁹. Die Umsetzung nach (1), die zu dem mit POCl_3 solvatisiertem Nioboxidchlorid (I) führt, das nach der Kristallstrukturbestimmung tetramer ist, steht in auffälligem Gegensatz zu der entsprechenden Reaktion des $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$. Hier verlief die Umsetzung mit Cl_2O unter Bildung des dimeren Dichlorophosphats $[\text{Cl}_4\text{Sb}(\text{O}_2\text{PCl}_2)]_2$ ¹². Zur Dichlorophosphatbildung führen beim Niobpentachlorid erst die weiteren Umsetzungen von I mit Dichlormonoxid gemäß (2) bzw. (3). Die danach entstehenden Produkte II und III lassen sich nach den Schwingungsspektren als über Dichlorophosphatbrücken assoziierte Spezies auffassen.

Bemerkenswert ist, daß sich bei der Umsetzung von Tantalpentachlorid mit Dichlormonoxid in POCl_3 -Lösung trotz Variation der Versuchsbedingungen keine den Präparaten I - III entsprechenden Verbindungen erhalten ließen.

Einziges Reaktionsprodukt ist dabei das nach (4) direkt entstehende Dichlorophosphat:



IV hat erwartungsgemäß ganz ähnliche Eigenschaften wie die ebenfalls polymere Niobverbindung III.

Das unterschiedliche Reaktionsverhalten von Niob- und Tantalpentachlorid gegenüber Cl_2O in Anwesenheit von POCl_3 läßt sich mit den thermodynamischen Stabilitäten ³⁰ der als Zwischenprodukte zu formulierenden Oxidchloride erklären.

$$\text{NbOCl}_3 \quad \Delta_B H = - 210.2 \text{ kcal/mol} \quad 30a$$

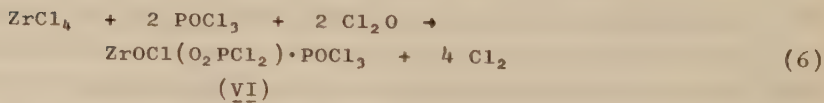
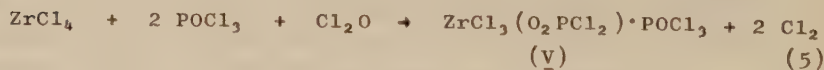
$$\text{TaOCl}_3 \quad \Delta_B H = - 101.3 \text{ kcal/mol} \quad 30b$$

Das thermodynamisch stabilere $[\text{NbOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4$ bildet sich schnell und kann als Zwischenstufe quantitativ isoliert werden, bevor es mit weiterem Dichlormonoxid zum Dichlorophosphat weiterreagiert. Im Gegensatz dazu ist beim Tantal die Bildung des Dichlorophosphates schneller als die Bildung des $\text{TaOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$ und daher bevorzugt, was mit dessen im Vergleich zur Niobverbindung kleineren Bildungswärme in Einklang steht. Die Entstehung einer Verbindung $\text{TaOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$ wird daher nicht beobachtet. Aus dem gleichen Grund ergibt die Reaktion von Nb_2O_5 mit AlCl_3 ein Gemisch von NbCl_5 und NbOCl_3 , Ta_2O_5 dagegen nur TaCl_5 ³¹. Eine weitere Analogie ist in der etwas größeren Reaktivität des NbF_5 , verglichen mit TaF_5 zu sehen ³².

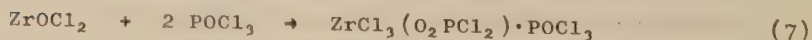
Die tetramere Struktur $[\text{NbOCl}_3\text{POCl}_3]_4$, nachgewiesen durch Kristallstrukturuntersuchung, konnte auch beim isoelektronischen $[\text{MoNCl}_3\cdot\text{POCl}_3]_4$ ³³ bestätigt werden und scheint daher einen bevorzugten Strukturtyp darzustellen. Es wird auch beim $[\text{MoNCl}_3]_4$ ³³ selbst gefunden, während die analogen Wolframnitridverbindungen im kristallinen Zustand bislang unbekannt sind und daher dem Verhalten des Tantals entsprechen. Die Struktur des $\text{TaOCl}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2)$ läßt sich vom TaOCl_3 abgeleitet verstehen, in dem die Brückenchloratome durch die Dichlorophosphatgruppe ersetzt sind.

2.2. Dichlorophosphate von Zirkonium und Hafnium

Bei der Umsetzung von Zirkoniumtetrachlorid mit Dichlormonoxid in Phosphoroxidchlorid lassen sich je nach der angewandten Stöchiometrie die Dichlorophosphate V und VI isolieren:



V erhält man dabei in Form hygroskopischer, weißer Kristalle, die sich etwas in POCl_3 lösen. Zu ihrer Isolierung muß man daher die nach (5) entstandene Lösung im Vakuum von einem Teil des Lösungsmittels befreien. V erweist sich identisch mit einem Reaktionsprodukt, das wir früher auf anderem Wege erhalten hatten^{15, 27}:



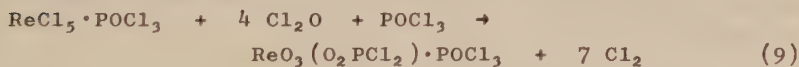
Im Gegensatz zu dem dimeren Dichlorophosphat V ist das nach (6) erhaltene VI ebenso wie das als einziges Reaktionsprodukt beim Hafnium isolierbare $\text{HfOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$ (VII) in POCl_3 extrem schwer löslich, so daß es als polymer aufzufassen sein dürfte.

Die in dieser Serie fehlende, ebenfalls polymere Titanverbindung wurde von Viard et al. ³⁵ durch Thermolyse von $[\text{TiCl}_3(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3]_2$ ¹⁵ oberhalb 110°C erhalten:



2.3. Darstellung von Rheniumdichlorophosphat

In eine Lösung von ReCl_5 in POCl_3 leitet man Cl_2O ein. Nach einiger Zeit ändert sich die Farbe der Lösung von braun über grün nach braungelb, schließlich entsteht eine dunkelorangefarbene Lösung. Bei dieser Phase wurde die Reaktion unterbrochen. Nach dem Abkühlen fiel ein kristalliner, orangefarbener Niederschlag aus. Die Reaktion läuft nach der folgenden Gleichung ab:

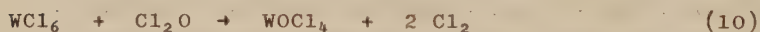


Während nicht solvatisiertes Rheniumpentachlorid mit Cl_2O zur Bildung von ReO_3Cl führt ²⁸, ändert sich der Reaktionsverlauf völlig bei Anwesenheit von POCl_3 . Der Grund hierfür liegt sicher in der starken Polarisation des POCl_3 -Moleküls durch die Adduktbildung mit ReCl_5 .

2.4. Reaktion von WCl_6 in POCl_3 mit Cl_2O

In eine mit WCl_6 gesättigten POCl_3 -Lösung leitet man bei Zimmertemperatur Cl_2O -Gas ein. Die braune Farbe der Lösung geht in rot über, danach tritt ein Farbumschlag nach orange, schließlich nach zitronengelb ein. Setzt man das Einleiten von Cl_2O fort, so fällt ein gallertartiger Niederschlag in sehr kleiner Menge aus. Von diesem konnte keine Analyse erhalten werden, da die Menge zu klein war. Wird die Reaktion bei der orange bzw. gelben Farbe abgebrochen, so kann beim Einengen und Abkühlen der Lösung kein Niederschlag erhalten werden.

In einem zweiten Versuch wurde Cl_2O in eine gesättigte Lösung von WCl_6 in CCl_4 eingeleitet, bis ein gelblich-weißes Pulver ausfiel. Es wurde über eine G4-Stickstoff-Fritte abgesaugt. Das Filtrat wurde abgekühlt; danach war die braune Farbe der Lösung verschwunden und ein orangefarbener Niederschlag ausgefallen. Es sollte sich hierbei um WOCl_4 handeln:



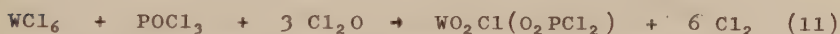
Dieser orangefarbene Niederschlag ist sehr gut löslich in POCl_3 .

Diese Versuche zeigen, daß trotz der geringen Löslichkeit des WCl_6 in Lösungsmitteln wie POCl_3 und CCl_4 , vermutlich wegen der kinetisch recht stabilen oktaedrischen Anordnung, nur langsam Reaktionen stattfinden. Die Produkte konnten wegen ihrer geringen Mengen nicht isoliert werden. Um das Problem der Löslichkeit zu überwinden gab es zwei Wege:

1. Reaktion mit einer Suspension von WCl_6 in POCl_3 ,
2. WOCl_4 als Ausgangsmaterial zu benutzen.

2.4.1. Darstellung von $\text{WO}_2\text{Cl}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$

Man suspendiert WCl_6 in POCl_3 und leitet langsam Cl_2O bei Zimmertemperatur ein. Die Farbe der Lösung geht von braun nach rot über. Man filtriert von nicht umgesetztem WCl_6 ab und leitet nochmals Cl_2O ein. Die Farbe geht in orangerot über und eine kleine Menge Niederschlag fällt aus. Man kühlt und saugt den ausgefallenen weißen Niederschlag ab. Diese Umsetzung vollzieht sich nach folgender Gleichung:



2.4.2. Darstellung von $\text{WO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{OPCl}_3$

Man leitet in eine Lösung von WCl_4 in POCl_3 Cl_2O -Gas ein, bis ein zitronengelber Niederschlag ausfällt.

Die Reaktion läuft nach der folgenden Gleichung ab:



Da $\text{WO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$ unlöslich in POCl_3 ist, findet keine weitere Reaktion unter Bildung von Dichlorophosphat statt, wie es im Falle der Rhenium-Verbindung beobachtet wurde.

2.5. Versuch einer Reaktion von Thoriumtetrachlorid mit POCl_3

Die Reaktion von ThCl_4 in POCl_3 mit Cl_2O konnte nicht durchgeführt werden, da ThCl_4 unlöslich in POCl_3 ist.

2.6. Eigenschaften der Dichlorphosphate

2.6.1. Eigenschaften von $[\text{NbOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4$

$[\text{NbOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4$ bildet hellgelbe Kristalle, ist sehr hygroskopisch und ist in organischen Lösungsmitteln wie CCl_4 , CH_2Cl_2 und Benzol unlöslich. In POCl_3 ist $[\text{NbOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4$ leicht löslich und kann daraus kristallisiert werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 170°C .

2.6.2. Eigenschaften von $\text{NbOCl}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$

$\text{NbOCl}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$ bildet weiße Kristalle und ist sehr hygroskopisch. Es läßt sich in CCl_4 , CH_2Cl_2 nicht lösen, ist zersetzlich in Benzol und wenig löslich in POCl_3 . Das Präparat zersetzt sich oberhalb 145°C ohne zu schmelzen.

2.6.3. Eigenschaften von $\text{NbOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$

$\text{NbOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$ ist ein weißes, hygroskopisches Pulver. Es läßt sich in organischen Lösungsmitteln wie CCl_4 , CH_2Cl_2 , Benzol so wie auch in POCl_3 nicht lösen.

2.6.4. Eigenschaften von $\text{TaOCl}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2)$

$\text{TaOCl}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2)$ ist ein weißes, sehr hygroskopisches Pulver, das sich in organischen Lösungsmitteln wie CCl_4 , CH_2Cl_2 , Benzol wie auch in POCl_3 nicht lösen läßt.

2.6.5. Eigenschaften von $\text{ZrCl}_3(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$

$\text{ZrCl}_3(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$ ist eine weiße kristalline Substanz, sehr hygroskopisch, in CCl_4 , CH_2Cl_2 und Benzol unlöslich und in POCl_3 wenig löslich.

Der Schmelzpunkt liegt kongruent bei 298°C .

2.6.6. Eigenschaften von $\text{ZrOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$ und
 $\text{HfOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$ -----

Die Präparate bilden weiße Pulver, sind hygroskopisch und lassen sich in organischen Lösungsmitteln wie CCl_4 , CH_2Cl_2 , Benzol so wie auch in POCl_3 nicht lösen. Die Verbindungen sind thermisch sehr stabil, bis 310°C wird keine Zersetzung beobachtet.

2.6.7. Eigenschaften von $\text{ReO}_3(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$

$\text{ReO}_3(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$ ist orange und kristallin. Die Substanz ist äußerst hygroskopisch und gegen Sauerstoff und lichtunbeständig. $\text{ReO}_3(\text{O}_2\text{PCl}_2)\text{POCl}_3$ schmilzt kongruent bei 75°C , ist in POCl_3 löslich, in Benzol und CCl_4 unlöslich. Beim Aufbewahren unter Lichteinwirkung färben sich die Kristalle tiefviolett.

2.6.8. Eigenschaften von $\text{WO}_2\text{Cl}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$

$\text{WO}_2\text{Cl}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$ ist ein weißes, hygroskopisches Pulver, es zersetzt sich bei 210°C ohne zu schmelzen und ist in POCl_3 , Benzol und CCl_4 unlöslich.

2.6.9. Eigenschaften von $\text{WO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$

Das zitronengelbe $\text{WO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$ -Pulver ist sehr hygroskopisch und läßt sich im HV bei 200°C sublimieren. In den Lösungsmitteln CCl_4 , CH_2Cl_2 , Benzol und POCl_3 ist es nicht löslich. Die Substanz zersetzt sich oberhalb 250°C .

2.6.10. Eigenschaften von ThCl_4

ThCl_4 ist unlöslich in POCl_3 .

2.7. Kristallstruktur von $[\text{NbOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4$

Die Kristallstruktur ³⁶, die durch Röntgenbeugung ermittelt wurde, bildet die Basis für die Zuordnung des Schwingungsspektrums von $[\text{NbOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4$. Daher ist es sinnvoll, zunächst die kristallographischen Daten vorzustellen. Die Struktur enthält 4 zentrosymmetrische Formeleinheiten $[\text{NbOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4$ mit zwei Arten kristallographisch nicht äquivalenter Moleküle. Die Daten von Molekül 1 sind in Tabelle 2 wiedergegeben (vgl. Abb. 1).

Prägendes Strukturelement im $[\text{NbOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4$ ist der nahezu quadratische Nb_4O_4 -Achtring, der durch stark alternierend lange Nb-O-Bindungsabstände gekennzeichnet ist. $[\text{NbOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4$ weist auffällige Ähnlichkeiten zu der Struktur von $[\text{MoNCl}_3]_4$ ³⁴ auf, in der alternierend lange Mo-N-Abstände einen Mo_4N_4 -Achtring erzeugen, der isoelektronisch ist zu dem Nb_4O_4 -Gerüst des $[\text{NbOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4$:

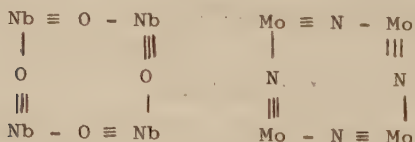




Abb. 1: Projektion von Mol. 1 der Struktur $(\text{NbOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3)_4$ auf (110).
Der Schwerpunkt von Mol. 1 besetzt $\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}$.

Tabelle 2: Intramolekulare Abstände und Winkel
Abstände: ($\overset{\circ}{\text{\AA}}$)

Mol. 1

Nb (1) - O (11)* : 1,739(5)

Nb (2) - O (22) : 1,744(6)

Nb (1) - O (22) : 2,088(6)

Nb (2) - O (11) : 2,100(6)

Nb (1) - O (1) : 2,204(6)

Nb (2) - O (2) : 2,240(6)

Nb (1) - Cl(11) : 2,311(3)

- Cl(12) : 2,338(3)

- Cl(13) : 2,317(3)

Nb (2) - Cl(21) : 2,326(3)

- Cl(22) : 2,321(3)

- Cl(23) : 2,295(3)

P (1) - O (1) : 1,451(7)

P (2) - O (2) : 1,441(6)

P (1) - Cl(14) : 1,908(5)

- Cl(15) : 1,889(6)

- Cl(16) : 1,955(6)

P (2) - Cl(24) : 1,957(4)

- Cl(25) : 1,966(4)

- Cl(26) : 1,929(5)

Nb (1) - Nb(2) : 3,823(1)

- Nb(2)* : 3,839(1)

Nb (1) - Nb(1)* : 5,388(2)

Nb (2) - Nb(2)* : 5,448(2)

Forts. Tab. 2

Mol. 1

O (11) - O (22) : 2,820(8)

- O (22)* : 2,824(8)

O (11) - O (11)* : 3,875(11)

O (22) - O (22)* : 4,104(12)

O (11)* - Nb (1) - O (22) : 94,65(24)

O (22) - Nb (2) - O (11) : 93,91(24)

Nb (1)* - O (11) - Nb (2) : 177,95(33)

Nb (1) - O (22) - Nb (2) : 172,09(35)

Nb (1) - O (1) - P (1) : 164,09(43)

Nb (2) - O (2) - P (2) : 150,47(38)

O (1) - P (1) - Cl(14) : 113,24(33)

- Cl(15) : 113,60(33)

- Cl(16) : 111,78(33)

O (2) - P (2) - Cl(24) : 113,98(29)

- Cl(25) : 109,71(30)

- Cl(26) : 113,40(30)

Cl(14) - P (1) - Cl(15) : 106,73(24)

Cl(15) - - Cl(16) : 104,69(25)

Cl(14) - - Cl(16) : 106,14(24)

Cl(24) - P (2) - Cl(26) : 106,29(20)

Cl(25) - - Cl(26) : 107,51(19)

Cl(24) - - Cl(25) : 105,47(20)

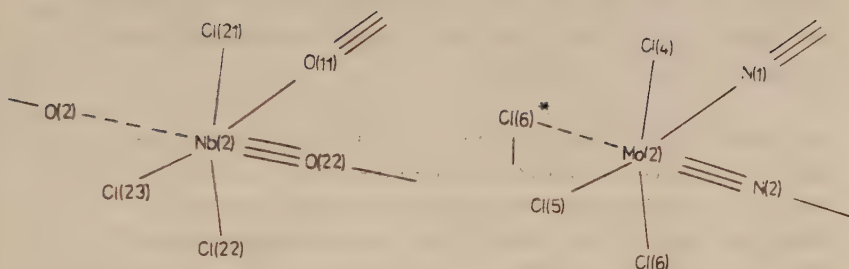
Ein Vergleich mit den NbO-Abständen in $[\text{NbOCl}_3, \text{POCl}_3]_4$ und $[\text{MoNCl}_3]_4$ und den nach Pauling ³⁷ für NbO- und MoN-Einfach- bzw. NbO- und MoN-Dreifachbindungen berechneten Werten (Tab. 3) ergibt auch für die Niobverbindung ein entsprechendes Bindungsverhalten:

Tabelle 3: Vergleich von experimentell bestimmten mit nach Pauling ³⁷ berechneten Bindungslängen

Bindungsart	Nb-O		Mo-N	
experimentell bestimmte	lang	kurz	lang	kurz
Bindungslänge	2,09 Å	1,75 Å	2,16 Å	1,66 Å
nach Pauling berechnete	Einfach- bindung	Dreifach- bindung	Einfach- bindung	Dreifach- bindung
Bindungslänge	2,08 Å	1,74 Å	2,04 Å	1,70 Å

Hierbei sind allerdings keine polaren Bindungsanteile berücksichtigt, die den formalen Bindungsgrad der NbO-Bindungen etwas unter die Werte von Dreifach- bzw. Einfachbindung sinken lassen. Die Mehrfachbindung kann verstanden werden als Ueberlappung des besetzten zweifach entarteten π -Orbitals des Sauerstoffs mit den unbesetzten d_{xy}, d_{xz} -Orbitalen des Niobs.

Der Vergleich der oktaedrischen Umgebung der Metalle Niob und Molybdän offenbart weitere bemerkenswerte Ähnlichkeiten. Ausschnitte aus den Molekülstrukturen verdeutlichen dies:



In trans-Stellung zum π -gebundenen N-Liganden beobachtet man in der Kristallstruktur von $[\text{MoNCl}_3]_4$ eine intermolekulare Kontaktwechselwirkung mit einem Cl-Liganden eines benachbarten Tetrameren mit einem entsprechend großen Mo... Cl-Abstand. Im $[\text{NbOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4$ wird diese mit dem O-Atom des solvatisierenden POCl_3 -Moleküls besetzt mit einem Nb-O-Abstand von 2,24 Å (Tab. 2), der somit noch deutlich größer ist als die Nb-O-Einfachbindung innerhalb des Ringes (2,10 Å). Daß dieser Effekt zumindest zu einem großen Teil auf dem Einfluß der NbO-Mehrfachbindung beruht, zeigt der Vergleich mit der Nb-O-Bindungslänge im $\text{NbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$, der mit 2,16 Å³⁸ merklich kürzer ist als im $[\text{NbOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4$.

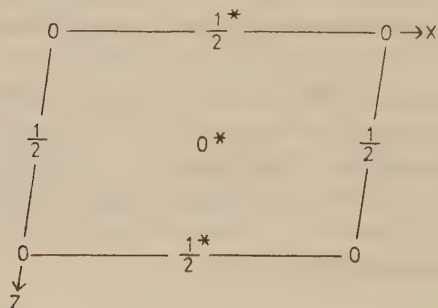
Die auch sterisch anspruchsvolle $\text{Mo}\equiv\text{N}$ - bzw. $\text{Nb}\equiv\text{O}$ -Bindung macht sich darüber hinaus noch sehr stark in der Beeinflussung der axialen Cl-Mo-Cl- bzw. Cl-Nb-Cl-Bindungswinkel bemerkbar, die mit 154°³⁴ bzw. 163° auffällig von der gestreckten Bindungsachse abweichen. In beiden Verbindungen weichen diese Cl-Liganden gleichsinnig in Richtung der Liganden des Oktaeders mit den größten Bindungslängen aus.

Die Solvensmoleküle POCl_3 weisen im Vergleich zu anderen POCl_3 -Solvaten, z.B. $\text{NbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ ³⁸ oder $\text{Mg}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2 \cdot 2 \text{POCl}_3$ ²⁵ keine Besonderheiten auf,

so daß sie nicht näher interpretiert werden sollen. Die inzwischen ausgeführte Kristallstrukturbestimmung von $\text{MoNCI}_3 \cdot \text{POCl}_3$ hat auch für diese Verbindung eine tetramere Struktur ergeben ³³.

Tetramere Molekülstrukturen, bei denen Metallatome über gestreckte Ligandenbrücken verknüpft sind, trifft man mit auffallender Häufigkeit bei einigen Metallfluoriden und -fluoridchloriden an. Beispiele sind NbF_5 ³⁹, TaF_5 ³⁹, TaFCl_4 ⁴⁰ und SbFCl_4 ⁴¹. Die in diesen Verbindungen angetroffenen Metall-Fluor-Metall-Brücken lassen sich im Gegensatz zum $[\text{NbOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4$ jedoch als elektrostatische Bindungen verstehen, bei denen der Fluoroligand nur unwesentlich verschieden lange M-F-Brückenbindungen betätigt, die zudem deutlich größer sind als die der terminalen M-F-Bindungen.

Die Packung der Moleküle $[\text{NbOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4$ ist durch die Besetzung von Ecken und Flächenmitten der monoklinen Elementarzelle zu verstehen. Da zwei Arten ungleichwertiger Moleküle auftreten, ist das nur die Schwerpunkte berücksichtigende, flächenzentrierte Gitter aufgespalten. Das Schema zeigt die Besetzung der Zelle mit den Schwerpunkten der Molekeln (Abb. 2):



Zur Unterscheidung der kristallographisch ungleichwertigen Molekeln ist eine Art durch * gekennzeichnet. Ein detaillierteres Bild der Packungsverhältnisse zeigt Abb. 2, in der vier Molekeln in ihrer Lage zueinander berücksichtigt sind. Außer den van der Waals-Kontakten bestehen keine Bindungen zwischen den Molekülen.

2.8. Schwingungsspektren

Zum näheren Verständnis der Struktur- und Bindungsverhältnisse der Dichlorophosphate haben wir die Schwingungsspektren (IR, Raman) registriert. Für die Dichlorophosphate steht ausreichendes spektroskopisches Vergleichsmaterial zur Verfügung ⁴².

2.8.1. Schwingungsspektrum von $[\text{NbOCl}_2 \cdot \text{POCl}_3]_4$ (I)

Als charakteristische Schwingungsbereiche lassen sich die P=O-Valenz-, die NbO-Valenz- und die PCl_3 -Valenzschwingungen erkennen, während das Gebiet der NbCl-Valenzschwingungen ($< 400 \text{ cm}^{-1}$) durch das Zusammenfallen mit Deformationsschwingungen von OPCl_2 , NbO- und PCl_3 -Gruppen weniger zuverlässig gedeutet werden kann. Im Gebiet der P=O-Valenzschwingungen werden zwei Banden bei 1240 und 1213 cm^{-1} beobachtet; gegenüber nichtkoordiniertem POCl_3 (1295 cm^{-1} ⁴³) sind sie in dem auch bei anderen POCl_3 -Solvaten beobachteten Ausmaß ⁴⁴ langwellig verschoben. Ihr je zweifaches Auftreten im IR- und im Raman-Spektrum steht in Übereinstimmung mit dem kristallographischen Befund, wonach drei etwas verschieden lang gebundene POCl_3 -Moleküle vorliegen. Für die PCl_3 -Valenzschwingungen führt die Solvation am Niobatom zu der erwarteten ⁴⁴ kurzwelligen Verschiebung gegenüber freiem POCl_3 . In diesem Bereich lassen sich einige Banden sehr deutlich alternierend in den beiden spektroskopischen Effekten nachweisen (s. Tab. 5).

Tabelle 4: Erwartungsspektrum eines A_4B_4 -Ringes (C_{4h})

Klasse	Auswahl		Anzahl	davon Anzahl mit vorwiegend Valenzschw.
	IR	Raman		
Ag	ia	p	3	2
Au	a	v	1	-
Bg	ia	p*	4	1
Bu	ia	v	2	1
Eg	ia	dp	1	1
Eu	a	v	3	1

ia = inaktiv, a = aktiv, p = polarisiert,
 p* = teilweise polarisiert, dp = depolarisiert,
 v = verboten

Erwartungsgemäß deutlich findet man das für C_{4h} -Symmetrie des Ringgerüsts zu fordernde Alternativgebot im Bereich der NbO-Valenzschwingungen. Von den 5 Nb_4O_4 -Ring-schwingungen mit Valenzcharakter gehören zwei der infrarotaktiven Rasse E_u an, während drei Schwingungen der im Raman-Effekt erlaubten Rassen B_g (2) und A_g zu erwarten sind (Tab. 4). Dies ist durch die IR-Absorptionen bei 884 und 873 cm^{-1} sowie durch die Raman-Banden mit Maxima bei 918, 907 und 799 cm^{-1} erfüllt. Die Lage dieser Banden ist durch den hohen π -Bindungsanteil der kurzen NbO-Bindungen geprägt, wie er auch in den kurzen NbO-Bindungslängen zum Ausdruck kommt. Ein vergleichbarer NbO-Bindungscharakter liegt im $K_2Na[NbO_2F_4]$ vor, dessen NbO₂-Valenzschwingungen bei 894 und 825 cm^{-1} angegeben werden ⁴⁵, während das über Nb-O-Nb-Brücken polymere $NbOCl_3$ mit relativ langen Nb-O-Abständen von 1,99 Å ⁴⁶ eine NbO-Valenzschwingung von 770 cm^{-1} im IR-Effekt aufweist ⁴⁷. Der Grund für die sehr unterschiedliche Lage der NbO-Valenzschwingungen im $NbOCl_3$ einerseits und im $[NbOCl_3 \cdot POCl_3]_4$ andererseits dürfte in der trans-Ständigkeit der O-Atome des $NbOCl_3$ zu suchen sein, da in diesem Fall für beide O-Nb-O-Bindungen jeweils dasselbe d-Orbital zur

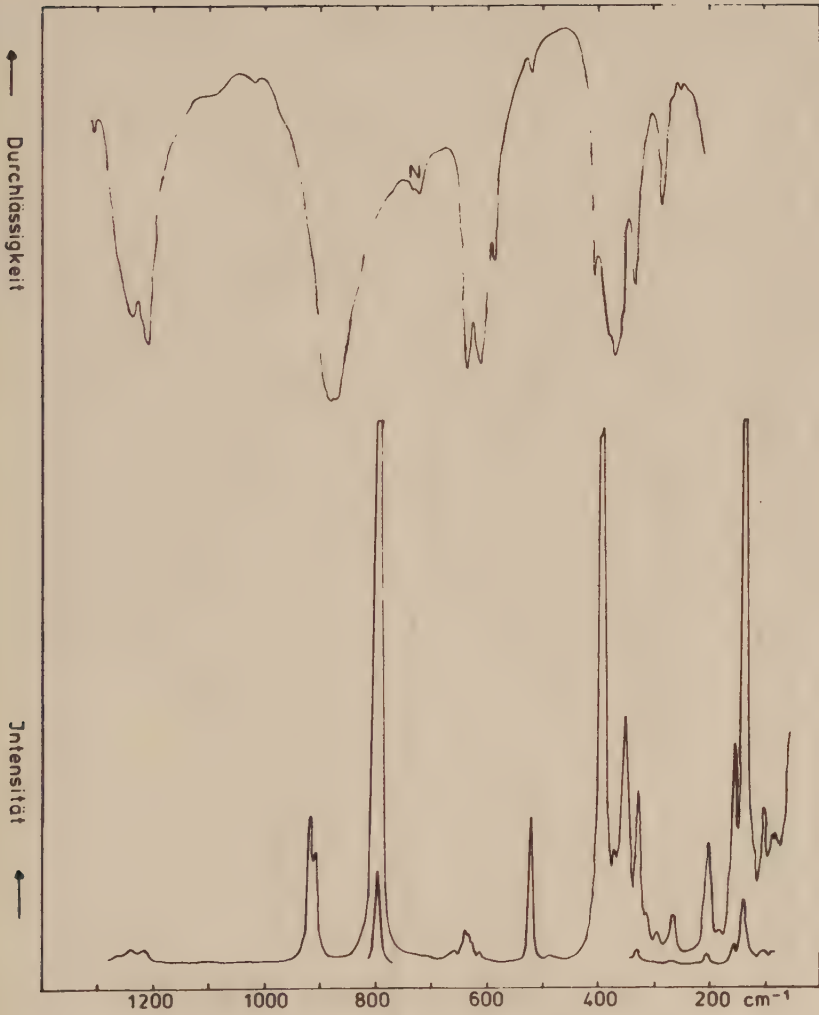


Abb. 3: Schwingungsspektrum von $[\text{NbOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4$

Tabelle 5: Schwingungsspektrum von $[\text{NbOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4$ (I)

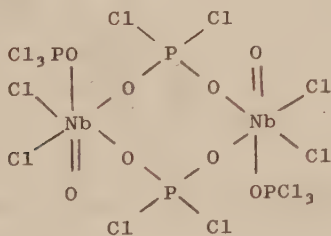
cm ⁻¹	Intensität ^{a)}		Zuordnung (Rasse)
	IR	Raman	
1240	st	ss	ν P=O
1213	st	ss	ν P=O
918	-	m	ν NbO (B_g)
907	-	m-s	ν NbO (B_g)
884	sst	-	ν NbO (E_u)
873	sst	-	ν NbO (E_u)
799	-	sst	ν NbO (A_g)
660	-	ss	} ν_{as} PCl_3
645	Sch	-	
639	st	s	
635	-	ss	
628	-	Sch	
620	Sch	-	} ν_s PCl_3
614	st	ss	
588	m	-	
521	s	m	} δ NbCl_3 , δ OPCl
408	m	-	
393	Sch	sst	
370	sst	ss	
352	Sch	st	
336	st	-	} δ PCl_3
330	-	m	
296	-	ss	
285	st	-	} δ PCl_3 , δ NbCl_3
268	-	s	
203	-	st	
156		st	
138		sst	
103		s	

a) sst = sehr stark, st = stark, m = mittel,
s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter

π -Bindung beansprucht wird, während in den cis-ständigen Beispielen jeweils zwei verschiedene d-Zustände zur Verfügung stehen. Einen offenbar noch größeren π -Bindungsanteil besitzt die zur NbO-Bindung isoelektronische MoN-Bindung, wie sie in dem zu $[\text{NbOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4$ strukturell sehr ähnlichen $[\text{MoNCl}_3]_4$ vorliegt. Hier korreliert der kurze MoN-Abstand von 1,64 bzw. 1,67 Å³⁴ mit Schwingungsfrequenzen von 1045 cm⁻¹ (IR)⁴⁸ und 1023, 1070 cm⁻¹ (Raman)⁴⁹.

2.8.2. Schwingungsspektrum von NbOC1₂(O₂PC1₂)'POC1₂ (II)

Das Schwingungsspektrum von II (Tab. 6) weist drei Charakteristika auf, die durch die Anwesenheit von solvatisiertem POCl₃, der Dichlorophosphatgruppe und einer NbO-Gruppierung mit offensichtlich terminaler Funktion gekennzeichnet sind. Ein weiteres wichtiges Merkmal des Spektrums ist das zumindest in einigen Bereichen deutlich wahrnehmbare Alternativgebot, so daß der Verbindung eine relativ hohe Symmetrie zukommt. Ein Strukturvorschlag, der sich mit diesen Befunden deckt, besteht in einem Dichlorophosphatgruppen verbrückten, wahrscheinlich dimeren Molekül:



(II)

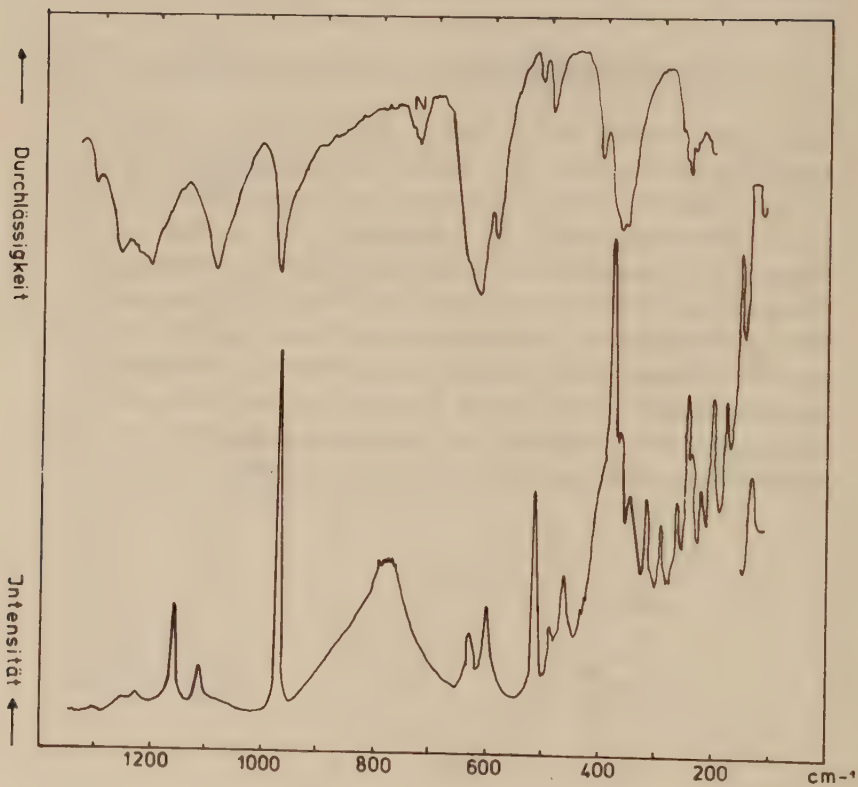


Abb. 4: Schwingungsspektrum von $\text{NbOCl}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$

Tabelle 6: Schwingungsspektrum von $\text{NbOCl}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$ (II)

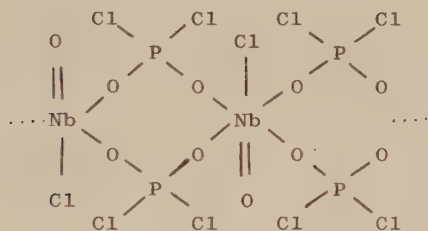
cm ⁻¹	Intensität		Zuordnung
	IR	Raman	
1260	st	ss	ν P=O
1225	-	ss	ν P=O
1208	st	-	ν P=O
1158	-	m	ν_s PO ₂
1112	-	s	ν_s PO ₂
1090	sst	-	ν_{as} PO ₂
971	st	sst	ν NbO
780	-	sst	ν NbO ₂
630	Sch	m	ν_{as} PCl ₃ , ν_{as} PCl ₂
618	sst	-	
600	-	m	
585	m	-	ν_s PCl ₃
510	s	st	ν_s PCl ₂
485	m	s	ν_s PCl ₃
460	-	m	δ PO ₂
400	m	Sch	ν NbCl ₂ , δ OPCl
378	Sch	sst	
365	st	s	
355	st	-	
348	Sch	s	δ PCl ₃ , δ PCl ₂ , δ NbCl ₂
318	-	m	
290	-	m	
261	-	m	
248	m	st	
236	-	s	
220	-	s	
202		st	
178		m	
152		st	
131		sst	

Kennzeichnend hierfür sind P=O-Valenzschwingungen im IR-Spektrum bei 1263 und 1208 cm^{-1} , im Raman-Spektrum bei 1255 und 1225 cm^{-1} , somit etwa Verhältnisse, wie sie auch für die solvatisierten POCl_3 -Moleküle des $[\text{NbOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4$ angetroffen werden. Typisch für das Vorliegen einer $\text{O}_2\text{PCl}_2^{\ominus}$ -Gruppe sind die IR-Bande bei 1090 cm^{-1} sowie die Raman-Linien bei 1158 und 1112 cm^{-1} , die PO_2 -Valenzschwingungen entsprechen und im $[\text{NbOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4$ nicht vorkommen. Eine sehr intensive Raman-Bande bei 970 cm^{-1} (IR: 973 cm^{-1}) läßt sich mit einer NbO-Valenzschwingung terminalen Charakters vereinbaren; gegenüber $[\text{NbOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4$, dessen kurzwelligste NbO-Valenzschwingung bei 918 cm^{-1} auftritt, ist somit ein weiterer Anstieg festzustellen. Eine sehr intensive Raman-Bande tritt bei 780 cm^{-1} auf; sie entspricht den NbO-Valenzschwingungen des Dichlorophosphatliganden. Sie dürfte im wesentlichen Einfachbindungscharakter haben. Weitere Zuordnungen s. Tab. 6.

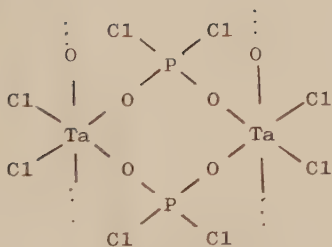
2.8.3. Schwingungsspektren von $\text{NbOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$ (III) und $\text{TaOCl}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$ (IV) -----

Die IR-Spektren dieser Verbindung sind geprägt durch relativ breite Absorptionsbanden; zusammen mit den Löslichkeitsverhältnissen spricht das für polymere Beschaffenheit. Es fehlen in den Spektren die P=O-Valenzschwingungen solvatisierter POCl_3 -Moleküle, was bei der gegebenen Zusammensetzung verständlich ist: die als zweizählige Koordinationsliganden wirkenden Dichlorophosphatgruppen, sowie die an den Metallen direkt gebundenen Cl- bzw. O-Liganden komplettieren bereits die Koordinationszahl 6 an den Metallen. Bei der Niobverbindung läßt sich in der starken Raman-Bande bei 965 cm^{-1} eine NbO-Valenzschwingung mit terminalem Charakter erkennen. Eine solche Bande fehlt in der Tantalverbindung, so daß bei IV die Sauerstoffliganden an der Polymerisation beteiligt sein müssen. Da sich zugleich in den Banden bei 395 cm^{-1} (III)

bzw. 350 cm^{-1} (IV) terminale Metall-Chlor-Valenz-
schwingungen erkennen lassen, ergeben sich hieraus
die folgenden Strukturvorschläge:



(III)



(IV)

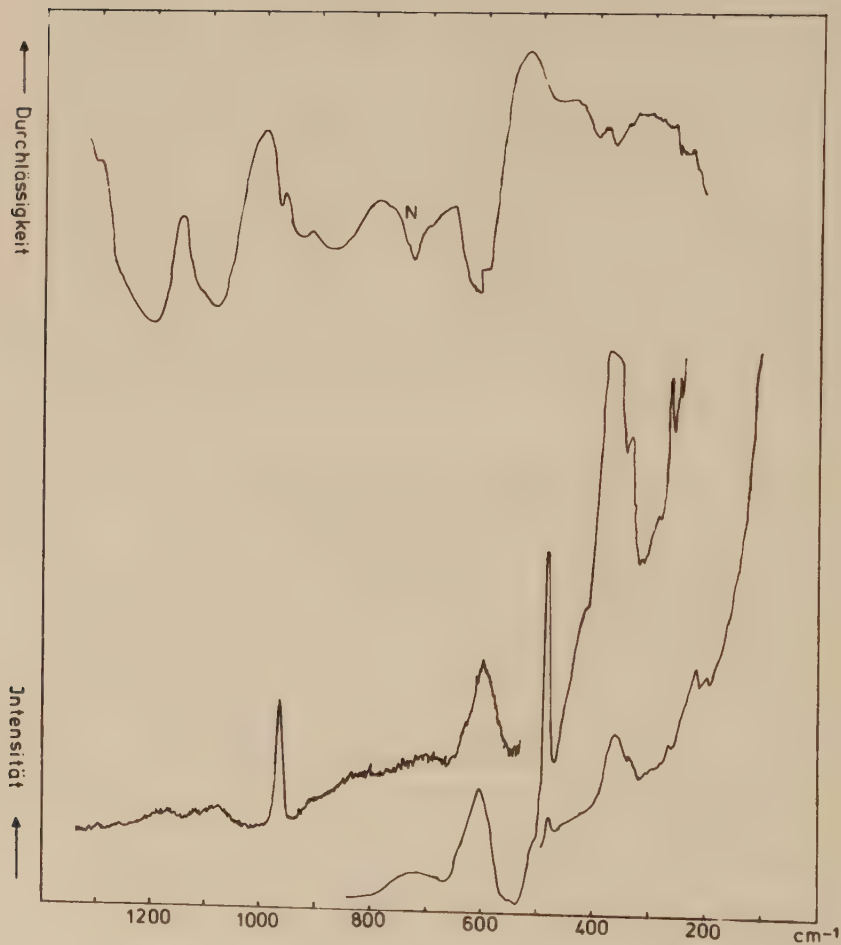


Abb. 5: Schwingungsspektrum von $\text{NbOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$

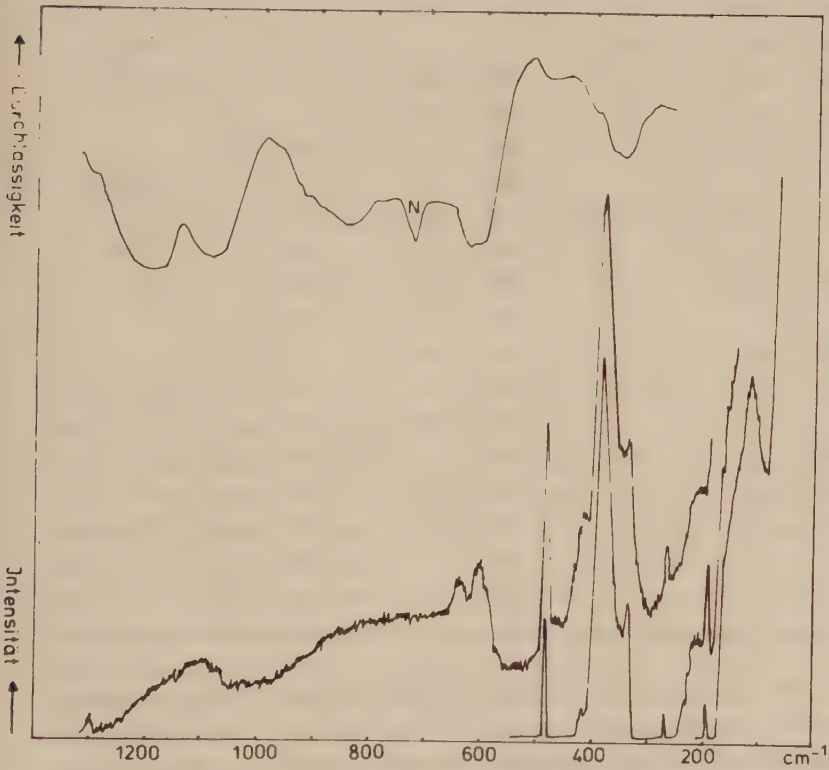


Abb. 6: Schwingungsspektrum von $\text{TaOCl}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2)$

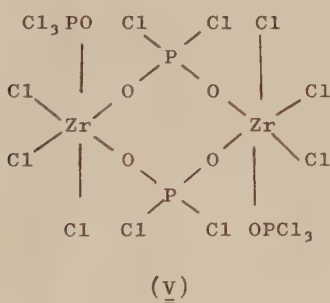
Tabelle 7: Schwingungsspektren von $\text{NbOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$ (III)
und $\text{TaOCl}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2)$ (IV)

cm^{-1}	$\text{NbOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$		cm^{-1}	$\text{TaOCl}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2)$		Zuordnung
	IR	Raman		IR	Raman	
1200	sst	-	1200	sst	-	} $\nu \text{ PO}_2$
1175	-	ss	1100	-	m	
1080	sst	ss	1080	sst	-	
965	m	st				$\nu \text{ Nb=O}$
930	m	-	920	Sch	-	} $\nu \text{ M-O}$
875	st	-	845	st	-	
			640	-	m	
			625	st	-	} $\nu_{\text{as}} \text{ PCl}_2$
600	sst,br	st,br	600	st	m	
			580	-	st	
480	Sch	sst	480	Sch	-	$\nu_{\text{s}} \text{ PCl}_2$
			415	-	Sch	} $\delta \text{ PO}_2$
395	m	-	400	Sch	-	
360	m	sst	380	-	sst	
			350	st	-	} $\delta \text{ OPCl}_1,$ $\nu \text{ MCl}_1$
332	-	m	335	-	m	
300	s	-	265	-	s	
262	-	m	210		ss	} $\delta \text{ PCl}_2,$ $\delta \text{ MCl}_1$
			190		m	
			115		st	

Die für die Tantalverbindung IV bei 845 cm^{-1} zugeordnete Ta-O-Ta-Valenzschwingung korreliert gut mit der entsprechenden Valenzschwingung des ebenfalls polymeren TaOCl_3 (837 cm^{-1})⁵⁰. Damit entspricht das Koordinationsprinzip dieser Verbindungen dem in der Chemie der Dihalogenophosphate häufig anzutreffenden Strukturtyp der 8-Ringbildung⁴².

2.8.4. Schwingungsspektrum von $\text{ZrCl}_3(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$ (V)

Das IR-Spektrum des nach Gleichung (7) erhaltenen Präparats dieser Zusammensetzung war bereits bekannt ¹⁵; es ist mit Ausnahme sehr geringfügiger Abweichungen identisch mit dem nach Gleichung (5) in dieser Arbeit erhaltenen Produkt. Das Raman-Spektrum erlaubt eine Absicherung des früher gemachten Strukturvorschlages ¹⁵:



Das beobachtete Alternativverhalten (Tab. 8) legt eine zentrosymmetrische Struktur nahe, wie sie z.B. auch für die entsprechende Zinnverbindung $[\text{SnCl}_3(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3]_2$ kristallographisch ermittelt wurde ⁵¹, und mit der auch das Schwingungsspektrum ¹⁵ vereinbar ist. Charakteristisch für die $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingungen des solvatisierten POCl_3 von V sind die IR-Absorption bei 1250 cm^{-1} und die Raman-Bande bei 1215 cm^{-1} , die als Gegentakt- bzw. Gleichtaktsschwingungen gedeutet werden können. Entsprechend läßt sich das Schwingungsverhalten der verbrückenden Dichlorophosphatgruppen deuten, von deren PO_2 -Valenzschwingungen je zwei im IR- und im Raman-Effekt auftreten. Auch im Bereich der übrigen Gerüstschwingungen läßt sich das Alternativverhalten feststellen; einige wenige Koinzidenzen deuten wir als zufällige Entartungen.

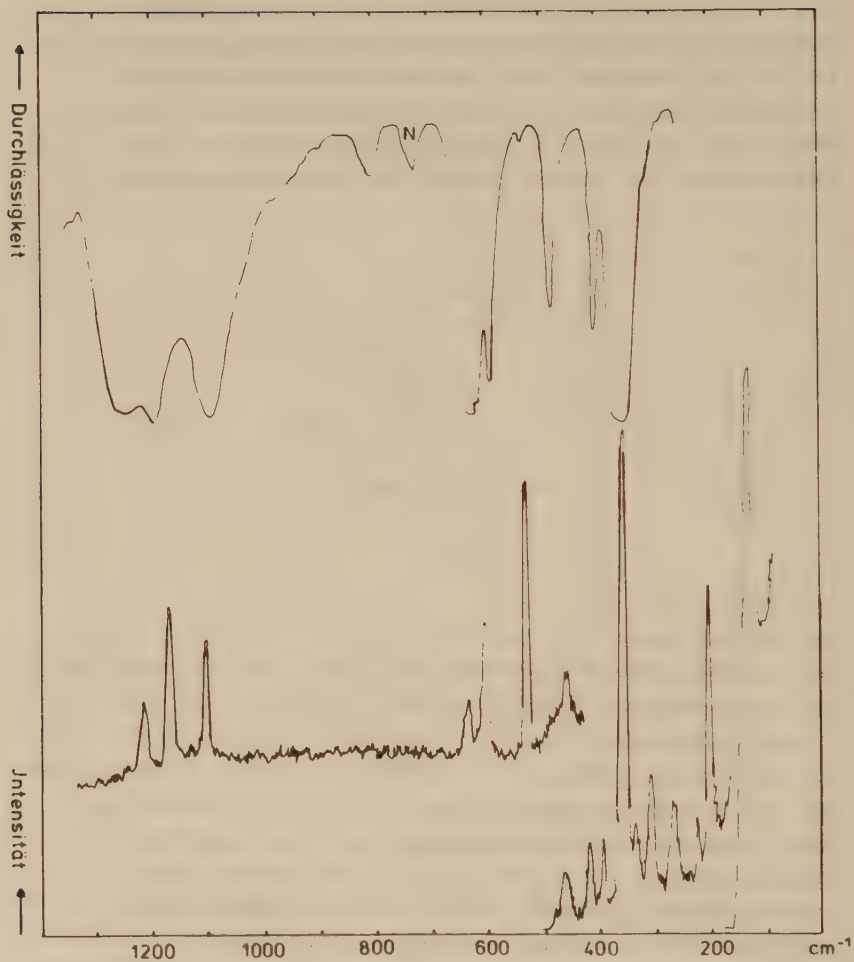


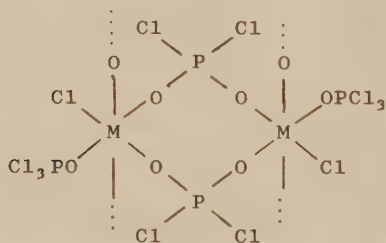
Abb. 7: Schwingungsspektrum von $\text{ZrCl}_3(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$

Tabelle 8: Schwingungsspektrum von $\text{ZrCl}_3(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$ (v)

cm^{-1}	Intensität		Zuordnung
	IR	Raman	
1250	sst	-	$\nu \text{ P=O}$
1215	-	m	$\nu \text{ P=O}$
1195	sst	-	$\nu_{\text{as}} \text{ PO}_2$ (Gegentakt)
1170	-	st	$\nu_{\text{as}} \text{ PO}_2$ (Gleichtakt)
1103	Sch	st	$\nu_{\text{s}} \text{ PO}_2$ (Gleichtakt)
1090	sst	-	$\nu_{\text{s}} \text{ PO}_2$ (Gegentakt)
808	m	-	$\nu \text{ ZrO}$
635	-	Sch	} $\nu_{\text{as}} \text{ PCl}_3, \nu_{\text{as}} \text{ PCl}_2$
628	sst	m	
600	-	st	
589	st	-	} $\nu_{\text{s}} \text{ PCl}_2, \nu_{\text{s}} \text{ PCl}_2$
538	ss	sst	
480	st	-	} $\delta \text{ PO}_2$
455	-	m	
410	Sch	m	} $\delta \text{ OPCl}$
401	st	-	
389	-	m	} $\nu \text{ ZrCl}_3$
351	sst	sst	
329	-	s	} $\delta \text{ PCl}_3, \delta \text{ PCl}_2, \delta \text{ ZrCl}_3$
315	Sch	-	
302	-	m	
262	-	m	
218	-	s	
199		st	
121		sst	

2.8.5. Schwingungsspektrum von $\text{ZrOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$ (VI)
und $\text{HfOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$ (VII)

Die Löslichkeitsverhältnisse sowie die Breite der Banden in den Schwingungsspektren von VI und VII (Tab. 9) kennzeichnen diese Präparate als polymer. In den Spektren lassen sich die Anwesenheit von solvatisiertem POCl_3 , die Existenz von Dichlorophosphatgruppen und je eine terminale M-Cl-Gruppe anhand ihrer Valenzschwingung erkennen. Mit dem von anderer Seite beschriebenen IR-Spektrum der Titanverbindung $\text{TiOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$ ³⁵ besteht Analogie, so daß wir auch für VI und VII eine Polymerstruktur annehmen können, bei der die Metallatome sowohl über die O-Atome der Dichlorophosphatgruppen als auch über die O-Atome des Brückentyps M-O-M-O- verknüpft sind:



(VI), (VII)

Mit diesem Modell steht das Fehlen von ZrCl_2Zr -Brückenvalenzschwingungen bei VI im Einklang, die im kristallinen $(\text{ZrCl}_4)_\infty$ im Bereich von etwa 300 cm^{-1} beobachtet werden ⁵². Der bei 365 (IR) bzw. 348 (Raman) cm^{-1} beobachteten ZrCl -Valenzschwingung kommt daher terminaler Charakter zu. Bei der Hafniumverbindung VII liegt die entsprechende HfCl -Valenzschwingung bei 342 cm^{-1} hierzu in plausibler Relation.

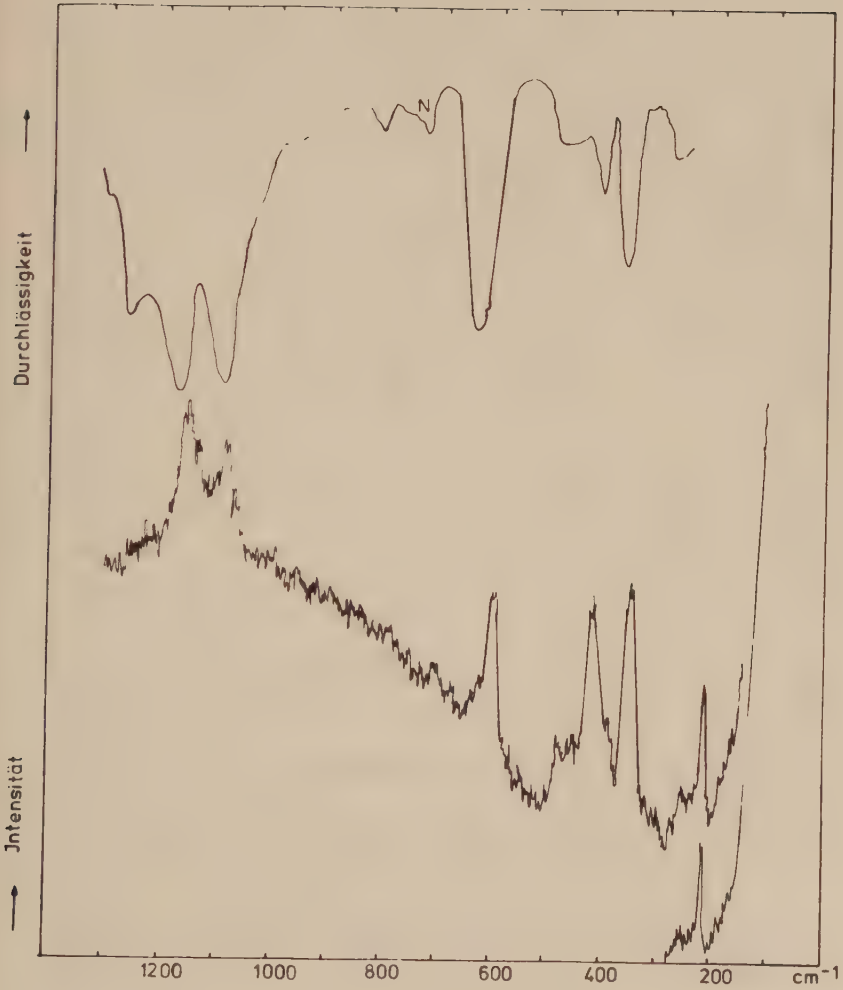


Abb. 8: Schwingungsspektrum von $\text{ZrOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$

Tabelle 9: Schwingungsspektren von $\text{ZrOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$ (VI)
und $\text{HfOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$ (VII)

$\text{ZrOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$			$\text{HfOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$		
cm^{-1}	Intensität		cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
	IR	Raman		IR	
1265	st	-	1262	st	$\nu \text{ P=O}$
1170	sst	-	1180	sst	$\nu_{\text{as}} \text{ PO}_2$
1155	-	sst			$\nu_{\text{s}} \text{ PO}_2$
1090	sst	m	1100	sst	$\nu_{\text{as}} \text{ PO}_2$
810	s	ss	805	m	$\nu \text{ MO}$
635	sst	Sch	630	sst	$\nu_{\text{as}} \text{ PCl}_3,$ $\nu_{\text{as}} \text{ PCl}_2$
600	Sch	st	590	Sch	$\nu_{\text{s}} \text{ PCl}_3,$ $\nu_{\text{s}} \text{ PCl}_2$
480	m,br	ss	470	m,br	$\delta \text{ PO}_2$
412	m	sst	408	m	} $\delta \text{ OPCl}$
			355	Sch	
365	st	-	342	st	} $\nu \text{ MC1}$
348	-	sst			
275	m	-	260	m	} $\delta \text{ MC1},$ $\delta \text{ PCl}_3,$ $\delta \text{ PCl}_2$
250	-	ss			
215	-	m			

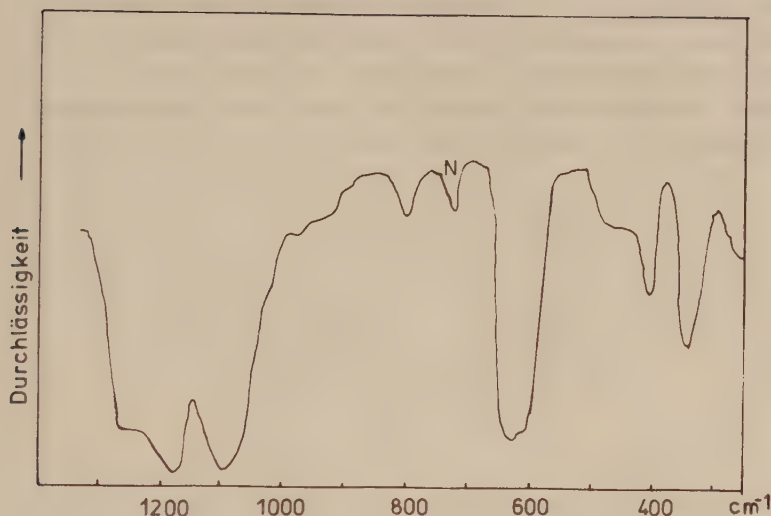
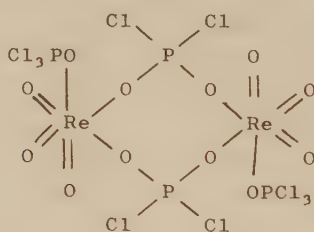


Abb. 9: Schwingungsspektrum von $\text{HfOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$

2.8.6. Schwingungsspektrum von $\text{ReO}_3(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$

Die gute Kristallisationsfähigkeit und die Löslichkeitsverhältnisse dieses Dichlorophosphats lassen auf eine relativ kleine Molekülstruktur schließen. In Tab. 10 und Abb. 10 ist das Schwingungsspektrum wiedergegeben. Ihm läßt sich die Anwesenheit der charakteristischen P=O-Valenzschwingung solvatisierter POCl_3 -Moleküle entnehmen⁴³, die zu einer gegenüber freiem POCl_3 (1310 cm^{-1}) deutlich langwellig verschobenen Bande bei 1250 cm^{-1} führt. Die IR-Absorptionen bei 1198 und 1070 cm^{-1} , sowie die Raman-Streulinien bei 1198 , 1171 und 1085 cm^{-1} entsprechen den PO_2 -Valenzschwingungen

verbrückender Dichlorophosphatgruppen. Sehr charakteristisch sind auch die beobachteten $\text{Re}=\text{O}$ -Valenzschwingungen mit terminalem Charakter, die sich als starke Banden bei 975 und 940 cm^{-1} in beiden spektroskopischen Effekten bemerkbar machen. Zum Vergleich dienen die ReO_3 -Valenzschwingungen des tetraedrischen ReO_3Cl ($1001\text{ (A}_1\text{)}$, $961\text{ cm}^{-1}\text{ (E)}$)⁵³. Diese Informationen lassen den Schluß auf eine mittels der Dichlorophosphatgruppen verbrückte Struktur zu:



Die langwellige Verschiebung der ReO -Valenzschwingungen gegenüber ReO_3Cl steht im Einklang mit der auf 6 erhöhten Koordinationszahl im Dichlorophosphat. Eine weitere IR-Absorption bei 860 cm^{-1} ist mit der ReO -Valenzschwingung des Dichlorophosphatliganden zu vereinbaren. Eine entsprechende Schwingung (825 cm^{-1}) wurde auch bei $\text{WO}_2\text{Cl}(\text{PO}_2\text{Cl}_2)$ beobachtet. Weitere Zuordnung s. Tab. 10.

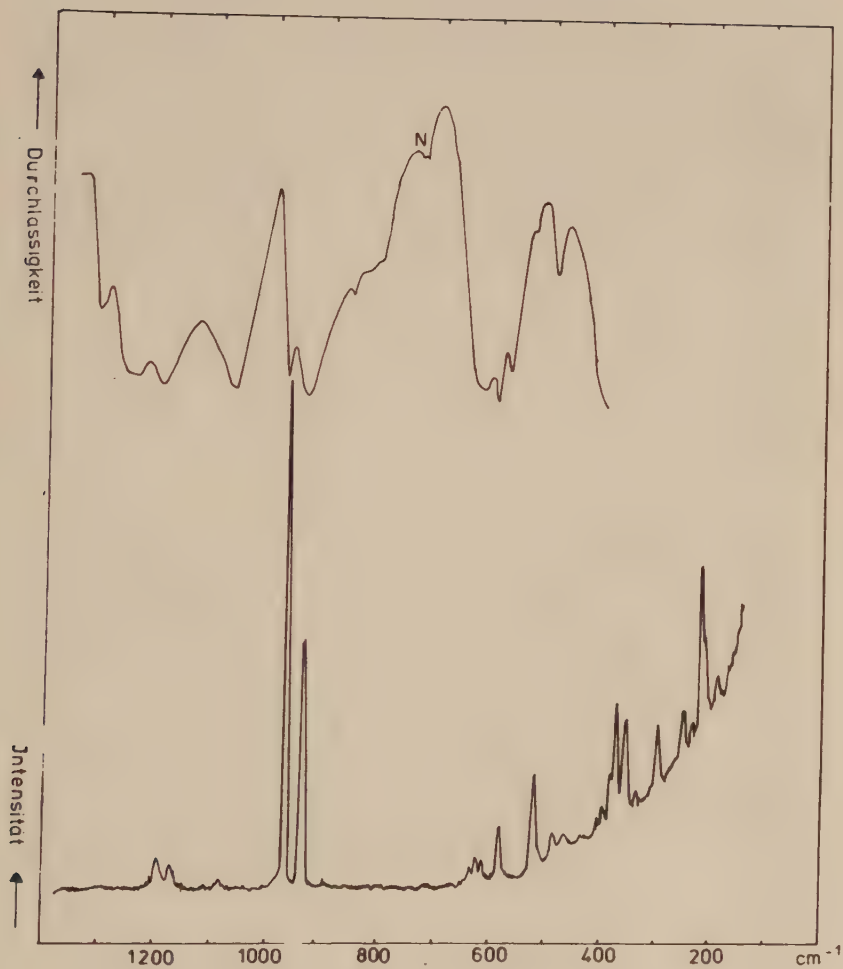


Abb. 10: Schwingungsspektrum von $\text{ReO}_3(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$

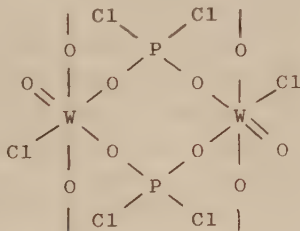
Tabelle 10: Schwingungsspektrum von $\text{ReO}_3(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$

cm^{-1}	Intensität		Zuordnung
	IR	Raman	
1310	m	-	$\nu \text{ P=O}$ (freies POCl_3)
1250	sst	-	$\nu \text{ P=O}$
1198	sst	ss	$\nu_{\text{as}} \text{ PO}_2$ (Gegentakt)
1171	-	ss	$\nu_{\text{as}} \text{ PO}_2$ (Gleichtakt)
1085	-	ss	$\nu_{\text{s}} \text{ PO}_2$ (Gleichtakt)
1070	sst	-	$\nu_{\text{s}} \text{ PO}_2$ (Gegentakt)
975	st	st	$\nu_{\text{s}} \text{ Re (=O)}_3$
940	sst, br	-	} $\nu_{\text{as}} \text{ Re=O}$
937	-	m	
860	m	-	$\nu \text{ Re-O (PO}_2\text{Cl}_2)^-$
634	-	ss	} $\nu_{\text{as}} \text{ PCl}_3, \nu_{\text{as}} \text{ PCl}_2$
624	-	ss	
620	st	-	
613	-	ss	
597	sst	-	} $\nu_{\text{s}} \text{ PCl}_3, \nu_{\text{s}} \text{ PCl}_2$
581	-	m	
573	st	-	
535	Sch	-	} $\delta \text{ PO}_2$
520	-	m	
493	m	-	
484	-	ss	
455	-	ss	
396	-	ss	
372	-	m	$\delta \text{ OPCl}_3$
355	-	m	
298	-	m	} $\delta \text{ PCl}_3, \delta \text{ PCl}_2$
250	-	m	
219	-	st	

2.8.7. Schwingungsspektrum von $\text{WO}_2\text{Cl}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$

Die Unlöslichkeit von $\text{WO}_2\text{Cl}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$ in unpolaren sowie in relativ polaren Lösungsmitteln wie POCl_3 , deutet auf eine polymere Struktur hin.

Das IR-Spektrum ist auffällig bandenarm und die Absorptionsbanden sind breit. Es fehlen in dem Spektrum die $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingungen solvatisierter POCl_3 -Moleküle. Die $(\text{O}_2\text{PCl}_2)^\ominus$ -Gruppe als zweizählige Koordinationsliganden sowie Cl - bzw. O -Liganden komplettieren bereits die Koordinationszahl 6 am Metallatom:



Die Banden bei 1210 cm^{-1} und 1085 cm^{-1} entsprechen den beiden PO_2 -Valenzschwingungen der $(\text{O}_2\text{PCl}_2)^\ominus$ -Gruppe. Die mittelstarke Bande bei 996 cm^{-1} läßt sich mit einer $\text{W}=\text{O}$ -Valenzschwingung mit terminalem Charakter vereinbaren, während eine relativ breite und schwache Bande mit Maximum bei 900 cm^{-1} für eine Valenzschwingung des Brückentyps $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ spricht. Eine weitere $\text{W}-\text{O}$ -Valenzschwingung bei 825 cm^{-1} dürfte von der WO -Bindung der Dichlorophosphatgruppe herrühren (vgl. Zuordnung $\text{NbOCl}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$, $\text{TaOCl}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2)$).

Tabelle 11: IR-Spektrum von $\text{WO}_2\text{Cl}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$

cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
1210	st	$\nu_{\text{as}} (\text{PO}_2)$
1085	st	$\nu_{\text{s}} (\text{PO}_2)$
996	m, st	$\nu \text{ W=O}$
900	ss	$\nu \text{ W-O-W}$
825	ss	$\nu \text{ W-O-(P)}$
605	m, st	$\nu (\text{PCl}_2)$
512	s	
450	Sch	
410	Sch	
378	m	$\delta_{\text{s}} (\text{PO}_2), \nu \text{ WCl}$
340	Sch	} $\delta \text{ PCl}_2$
323	Sch	
312	Sch	

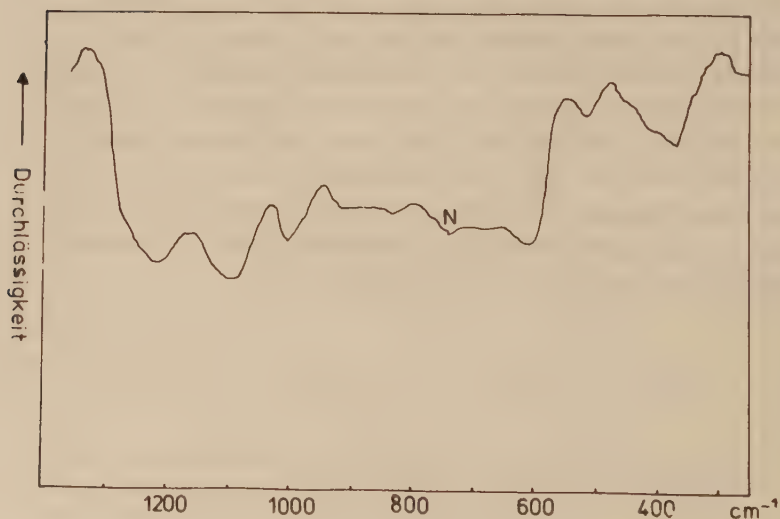


Abb. 11: Schwingungsspektrum von $\text{WO}_2\text{Cl}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$

2.8.8. Schwingungsspektrum von $\text{WO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$

$\text{WO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$ ist eine schwerflüchtige Verbindung, die erst ab 200°C bei 10^{-3} Torr sublimiert. Zusammen mit der Unlöslichkeit der Verbindung in polaren und unpolaren Lösungsmitteln erhärtet dies die Vorstellung des Vorliegens einer polymeren Verbindung.

Das sehr bandenreiche IR- und Raman-Spektrum läßt auf eine Struktur niedriger Symmetrie schließen. Im IR-Spektrum werden die für ein solvatisiertes POCl_3 charakteristische P=O -Valenzschwingungsbanden bei 1263 cm^{-1} und 1215 cm^{-1} beobachtet. Bei 621 cm^{-1} im IR- und Raman-Spektrum sowie bei 619 cm^{-1} und 600 cm^{-1} im IR-Spektrum beobachtet man die Banden von $\nu_{\text{as}}(\text{PCl}_3)$ sowie $\nu_{\text{s}}(\text{PCl}_3)$. Diese Banden sind charakteristisch für eine mit POCl_3 solvatisiertem Komplex.

Für eine gewisse Tendenz zur thermisch veranlaßten Umwandlung des $\text{WO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$ -Komplexes in den Dichlorophosphat-Komplex gleicher Zusammensetzung $\text{WOCl}_3(\text{O}_2\text{PCl}_2)$ spricht das Vorliegen der schwachen Bande bei 1058 cm^{-1} (nur im IR beobachtet). Ein ähnliches Verhalten beobachtet man beim Erhitzen von ZrOCl_2 , SnOCl_2 und TiOCl_2 in POCl_3 ^{15, 16, 17, 18}:



Ähnlich wie bei $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁵⁴, $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$ ¹³, $\text{NbOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$, WO_2Cl_2 und WO_3 ⁵⁵ treten beim $\text{WO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$ viele Banden im Bereich der Metall-Sauerstoff-Valenzschwingungen (s. Tab. 12 und 13) auf. So werden im IR-Spektrum bei 1012 , 995 , 947 und 795 cm^{-1} und im Raman-Spektrum bei 988 und 715 cm^{-1} Bandenmaxima beobachtet, welche alternierende W-O-Bindungslängen andeuten. Möglicherweise sind die Bindungsverhältnisse ähnlich wie beim $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, von dem aus Kristallstrukturuntersuchungen folgende Informationen ⁵⁴ vorliegen:

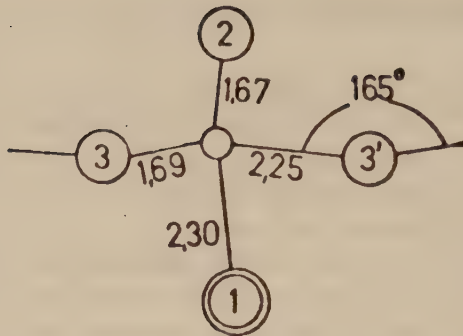


Abb. 12 : Sauerstoff-Koordination in $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
Alle Atome liegen in der Zeichenebene,
 O_1 gehört zum koordinierten H_2O -Molekül.

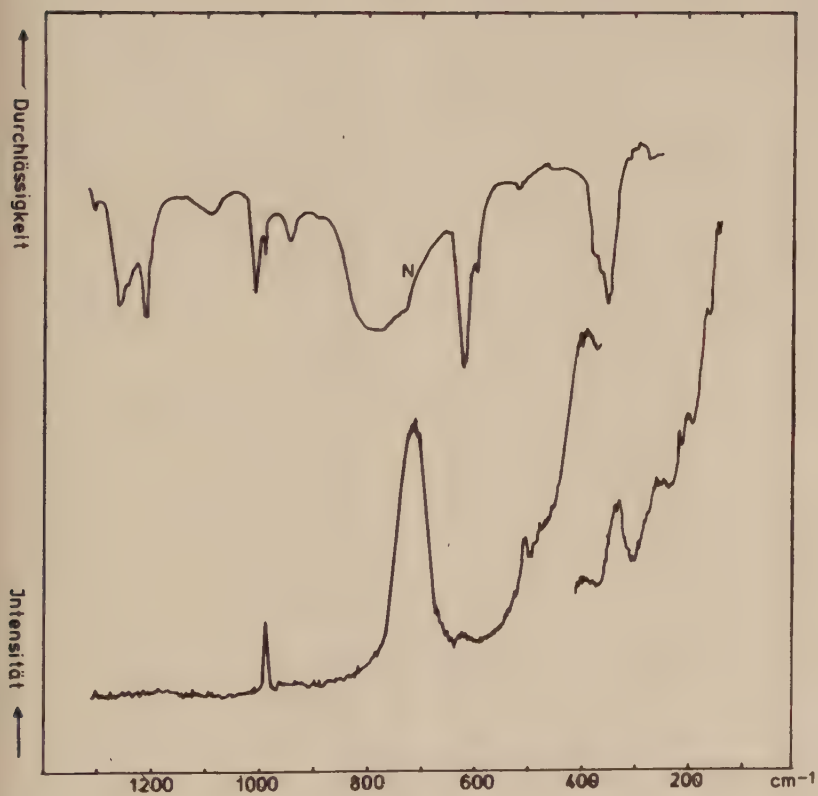


Abb. 13 : Schwingungsspektrum von $\text{WO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$

Tabelle 12: IR- und Raman-Spektren von $\text{WO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$

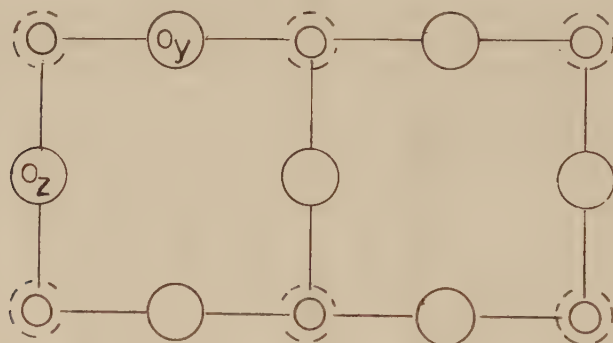
cm^{-1}	Intensität		Zuordnung
	IR	RE	
1311	ss	-	freies POCl_3
1263	sst	-	} $\nu \text{ P=O}$
1215	sst	-	
1098	ss	-	?
1012	sst	-	$\nu \text{ W=O}$
995	m	-	497 x 2
988	-	m	$\nu \text{ W=O}$
947	m	-	$\nu \text{ W=O} \cdots \text{W}$
795	sst, br	-	} $\nu \text{ W-O-W}$
715	-	sst	
621	sst	ss	} $\nu_{\text{as}} \text{ PCl}_3$
619	st	-	
600	s-m	-	$\nu_{\text{s}} \text{ PCl}_3$
523	ss	-	$\nu \text{ W-O}(\text{POCl}_3)$
508	-	m	$\delta \text{ WO}_2$
380	Sch	sst	$\nu_{\text{as}} \text{ WCl}_2$
365	s	-	$\nu_{\text{s}} \text{ WCl}_2$
351	sst	-	} $\delta \text{ PCl}_3$ $\delta \text{ WCl}$ $\delta \text{ OWC1}$
348	Sch	-	
339	-	m	
330	-	-	
250	-	s, br	
200	-	s	
117	-	s	

Tabelle 13: M-O-Valenzschwingungen für $\text{WO}_2\text{Cl}_2\text{POCl}_3$, $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{POCl}_3$ ¹³,
 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ⁵³, ⁵⁴, WO_2Cl_2 ⁵⁵

<u>$\text{WO}_2\text{Cl}_2\text{POCl}_3$</u>		<u>$\text{MoO}_2\text{Cl}_2\cdot\text{POCl}_3$</u>		<u>$\text{MoO}_2\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$</u>		<u>WO_2Cl_2</u>	
IR	RE	IR	RE	IR	RE	IR	RE
1012 sst		978 sst	972 m	1014 s		843 st	845 st
995 m	998 m	900 s		970 sst	972 (22)	810 s	810 ss
947 m		883 ss		915 s	917 (15)	767 st	766 s
795 sst, br		804 sst	788 sst	830 sst	813 (100)		
	715 sst			810 sst			

Im Spektrum ⁵⁵ von WO_2Cl_2 werden ebenfalls viele Banden im Bereich der Metall-O-Valenzschwingungen beobachtet. Die Struktur zeigt das Vorliegen eines ebenen Netzes mit abwechselnd kurzen (mittlerer W-O-Abstand $1,66 \text{ \AA}$) und langen (mittlerer W-O-Abstand $2,28 \text{ \AA}$) W-O-Abständen, wodurch die Existenz so vieler Banden erklärlich wird.

Abb. 14 zeigt die idealisierte Struktureinheit im WO_2Cl_2 :



W-Cl: $2,311 \pm 0,028$

W-O : $1,70 \pm 0,08$

$1,63 \pm 0,03$

W-O : $2,22 \pm 0,07$

$2,34 \pm 0,03$

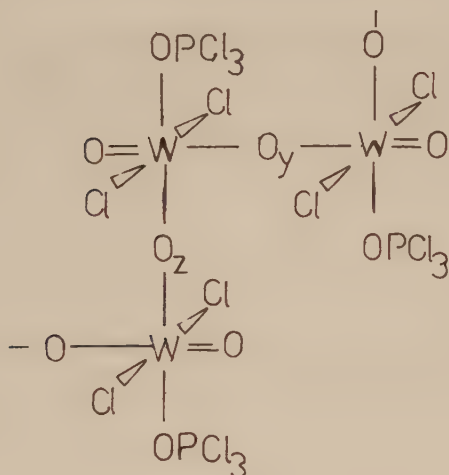
↗ O-W-O $165,9 \pm 0,7^\circ$

$157,3 \pm 5,8^\circ$

↗ W-O-W $162,8 \pm 0,8^\circ$

$157,3 \pm 8,19^\circ$

Wie im WO_2Cl_2 beobachtet, sind die W-O-Bindungs-längen in cis-Stellung verschieden lang. Dies sollte auch für den $\text{WO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$ -Komplex zutreffen. Eine W-O-Bindung wäre dann in trans-Stellung zu einem terminalen O-Atom, die andere W-O-Bindung wäre in trans-Stellung zum POCl_3 . Der Strukturvorschlag wird in folgender Abbildung dargestellt:



Das Modell erklärt, warum beim Erhitzen die langen W-O-Bindungen gebrochen werden können; die Substanz sublimiert daher vermutlich in monomerer Form ⁵⁷ wie im Fall des WO_2Cl_2 . Die Lage der Banden im Bereich von W-Cl-Valenzschwingungen zusammen mit entsprechenden Schwingungen anderer Wolframchlorverbindungen zeigt die folgende Uebersicht:

$\text{WO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$		WO_2Cl_2 ⁵⁵		WOCl_4 ⁵⁸	
IR	RE	IR	RE	IR	RE
380	380 ν_{as}	407		399	403 ν_{as}
365	- ν_s	383	386 ν_{as}	379	ν_s
		361 ν_s		175	176 $\delta \text{ MX}_4$

WCl₆ 59

IR

RE

367 ν_3 f_{1u} 408 ν_1 a_{1g}

165 ν_4 f_{1u} 312 ν_2 e_g

206 ν_5 f_{2g}

97 ν_6 f_{2u}

Der Vergleich deutet auf terminalen Charakter der Cl-Atome im WO₂Cl₂·POCl₃ hin. Weitere Zuordnung siehe Tabelle 12.

3. Experimenteller Teil

3.1. Allgemeine Arbeitsmethoden

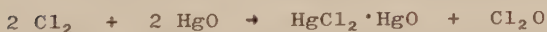
Alle Versuche müssen unter Ausschluß von Feuchtigkeit in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden. Die absolutierten Lösungsmittel werden unter Stickstoff aufbewahrt.

3.2. Reinigung von Phosphoroxidchlorid

Das als Lösungsmittel und Reagens zugleich verwendete POCl_3 wird vor Gebrauch über P_4O_{10} destilliert, wodurch sich durch Hydrolyse vorhandenes HCl zu POCl_3 umsetzt.

3.3. Darstellung von Cl_2O

Dichlormonoxid wird erhalten, wenn man HgO in einen mit Wasser gekühlten Liebig-Kühler schichtet und einen mit N_2 1:1 verdünnten Chlorstrom darüber leitet:



Es gibt zwei Methoden, gelbes aktives HgO darzustellen:

1. Aus einer $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wird mit NaOH HgO ausgefällt und über Nacht bei 200°C getempert.
2. Man suspendiert gebrauchtes HgO in ca. 15°C warmem Wasser und gibt NaOH im Ueberschuß zu. Der gelbe Niederschlag wird gefiltert, gewaschen und bei 120°C getrocknet.

3.4. Darstellung von NbCl_5 ⁶¹, TaCl_5 ⁶², ZrCl_4 ⁶³
 HfCl_4 ⁶⁴, WCl_6 ⁶⁴, ReCl_5 ⁶⁵ und ThCl_4 ⁶⁶

Die wasserfreien Metallchloride erhielten wir durch Reaktion von Chlor mit Metallpulvern (Metallgesellschaft, Frankfurt/Main), deren Reinheit besser als 99,9 % war in einem Quarzrohr bei 500 - 700°C, zur Darstellung von ReCl_5 wurde ein Sauerstoffgebläse verwendet. Zur Reinigung wurde im Chlorstrom umsublimiert.

3.5. Darstellung von WOCl_4 ⁶⁷

3 g wasserfreies WO_3 und 8 cm³ SOCl_2 werden feuchtigkeitsfrei in ein Rohr eingeschmolzen und 10 Stunden im Röhrenofen auf 200°C erhitzt. Bei langsamem Abkühlen scheidet sich WOCl_4 in prachtvollen langen orangeroten Kristallnadeln ab. Das Rohr wird geöffnet und das überschüssige Thionylchlorid abgegossen. Das WOCl_4 wird an der HV von anhaftenden SOCl_2 befreit. Durch Sublimieren bei 180°C erhält man WOCl_4 in sehr reiner Form.

3.6. Darstellung der Dichlorophosphate

3.6.1. Darstellung von $[\text{NbOCl}_2 \cdot \text{POCl}_2]_4$ (I)

In eine Lösung von 4,0 g NbCl_5 in 60 ml POCl_3 wird bei Raumtemperatur mit N_2 im Verhältnis 1:1 verdünntes Cl_2O -Gas eingeleitet (3 Blasen pro s). Die Reaktion wird nach 25 min unterbrochen, die Lösung auf die Hälfte i. Vak. eingeengt und danach mit 5 ml CH_2Cl_2 verdünnt. Beim Stehen im Kühlschrank erhält man nach 3 Tagen große, blaßgelbe, durchsichtige Kristalle. Man filtriert, wäscht mehrfach mit POCl_3 und trocknet mehrere Stunden i. Vak. Ausbeute etwa 50 %, bez. auf NbCl_5 .

Schmelzpunkt 170°C.

Analysen: Nb 24,80 ber. (25,21); P 8,83 (8,40);

Cl 57,89 (57,70) %

3.6.2. Darstellung von $\text{NbOCl}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2)\cdot\text{POCl}_3$ (II)

Man löst 4,0 g NbCl_5 in 60 ml POCl_3 und leitet w.o., nunmehr aber etwa 45 min Cl_2O ein, wobei man darauf achtet, daß kein Niederschlag entsteht. Beim Abdestillieren von POCl_3 i. Vak. entstehen weiße Kristalle, die man nach dem Filtrieren mit CH_2Cl_2 wäscht und längere Zeit i. Vak. trocknet. Das Präparat zersetzt sich oberhalb 145°C ohne zu schmelzen.

Analysen: Nb 19,20 (19,89); P 12,94 (13,26); Cl 51,96 (53,14) %.

3.6.3. Darstellung von $\text{NbOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$ (III)

2,4 g NbCl_5 löst man in 60 ml POCl_3 und leitet einen Cl_2O -Gasstrom ein bis zum Entstehen eines weißen, dichten Niederschlags. Man filtriert, wäscht und trocknet wie bei II. Die Ausbeute betrug 1,44 g. Das Präparat zersetzt sich oberhalb 300°C ohne zu schmelzen.

Analysen: Nb 18,96 (22,54); P 15,28 (15,03); Cl 45,50 (43,01) %.

3.6.4. Darstellung von $\text{TaOCl}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2)$ (IV)

3,75 g TaCl_5 werden in 60 ml POCl_3 gelöst und bei Raumtemperatur Cl_2O bis zum Entstehen eines weißen Niederschlages eingeleitet. Man isoliert das Präparat wie unter II beschrieben; die Ausbeute betrug 4 g. Das Präparat zersetzt sich oberhalb 200°C ohne zu schmelzen.

Analysen: Ta 45,04 (45,04); Cl 35,86 (35,30) %.

3.6.5. Darstellung von $\text{ZrCl}_4(\text{O}_2\text{PCl}_2)\cdot\text{POCl}_3$ (V)

2,3 g ZrCl_4 löst man in 60 ml POCl_3 und leitet 15 min Cl_2O ein. Nach dem Abziehen von etwa der Hälfte des POCl_3 gibt man 5 ml CH_2Cl_2 zu, wobei 1,2 g V in Form eines weißen Kristallpulvers entstehen. Es schmilzt kongruent bei 298°C .

Analysen: Zr 19,00 (18,82); P 12,64 (12,78); Cl 59,97 (58,59) %.

3.6.6. Darstellung von $\text{ZrOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$ (VI)

Man löst 1,2 g ZrCl_4 in 60 ml POCl_3 und leitet bis zum Entstehen eines weißen, voluminösen Niederschlages Cl_2O ein. Man filtriert, wäscht mehrfach mit CH_2Cl_2 und trocknet mehrere Stunden i. Vak. Die Ausbeute betrug 1,5 g $\text{ZrOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$; bis 310°C wird keine Zersetzung beobachtet.

Analysen: Zr 20,30 (21,22); P 14,49 (14,41)

Cl 49,57 (49,44) %.

3.6.7. Darstellung von $\text{HfOCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$ (VII)

Man löst 1,8 g HfCl_4 in 60 ml POCl_3 und verfährt wie bei VI beschrieben. Bis 320°C wird keine Zersetzung beobachtet. Ausbeute 1,4 g.

Analysen: Hf 31,50 (34,51); P 12,15 (11,97);

Cl 41,85 (41,13) %.

3.6.8. Darstellung von $\text{ReO}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$

1,1 g ReCl_5 werden in 60 ml POCl_3 gelöst, wobei eine dunkelbraune Farbe entsteht. Man leitet einen Cl_2O -Gasstrom bei Zimmertemperatur ein. Nach 20 Minuten verschwindet die braune Farbe und die Lösung wird innerhalb von einer Stunde und 10 Minuten grün, danach gelb und nach weiteren 10 Minuten dunkelorange. Die Reaktion wird im Kühlschrank für 12 Stunden gelassen, worauf reichlich Kristalle ausfallen. Die Kristalle werden mit POCl_3 (gesättigt mit Chlor) gewaschen und im HV getrocknet. Die Ausbeute betrug 1,4 g. Das Präparat schmilzt kongruent bei 75°C .

Analysen: Re 34,80 (35,71); Cl 33,71 (33,99)

P 11,81 (11,87) %.

3.6.9. Darstellung von $\text{WO}_2\text{Cl}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$

Man suspendiert 1,4 g WCl_6 in 60 ml POCl_3 und leitet drei Stunden lang Cl_2O bei Zimmertemperatur ein. Die Farbe der Lösung schlägt daher von braun nach rot um. Man filtriert von nicht umgesetztem WCl_6 und leitet nochmals eine halbe Stunde Cl_2O ein. Die Farbe der Lösung ist jetzt orangerot und eine kleine Menge Niederschlag ist ausgefallen. Man kühlt die Lösung einen Tag im Kühlschrank, saugt den ausfallenden weißen Niederschlag ab und wäscht mehrmals mit CCl_4 . Anschließend wird im HV getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0,36 g. Die Substanz zersetzt sich bei 210°C ohne zu schmelzen.

Analysen: W 43,70 (47,73); Cl 26,35 (27,61);
P 10,61 (8,04) %.

3.6.10. Darstellung von $\text{WO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$

In eine Lösung von 1,34 g WOCl_4 in 60 ml POCl_3 wird bei Raumtemperatur $\text{Cl}_2\text{O}/\text{N}_2$ -Gas eingeleitet. Nach 45 Minuten bildet sich ein zitronengelber Niederschlag. Man filtriert, wäscht mit CCl_4 und trocknet mehrere Stunden i. Vak. Die Ausbeute beträgt 1,16 g. Die Substanz sublimiert bei 200°C i. Vak. und zersetzt sich oberhalb 250°C .

Analysen: W 42,50 (41,77); Cl 40,03 (40,28);
P 7,05 (7,04) %.

Die Metallanalysen wurden fluoreszenzanalytisch ermittelt. Für die Arbeit mit Unterdruck wurde eine Hochvakuum-Apparatur mit einer zweistufigen Ölpumpe und einer Quecksilberdiffusionspumpe benutzt.

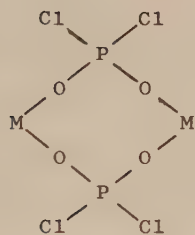
Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gerät Typ 577 im Bereich von 4000 bis 200 cm^{-1} als Nujol-verreibungen zwischen CsJ-Fenstern registriert. Für die Raman-Spektren stand das Gerät Cary 83 mit Laser-Anregung (514500 pm) zur Verfügung.

4. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die bisher unbekannten Uebergangsmetall-dihalogenphosphate (1-10) dargestellt und analytisch sowie mit verschiedenen spektroskopischen Methoden (IR, Raman) charakterisiert. Von (1) wurde in Zusammenarbeit mit G. Münnighoff und E. Hellner eine Kristallstrukturuntersuchung durchgeführt.

- 1) $[\text{NbOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4$
- 2) $\text{NbOCl}_2(\text{PO}_2\text{Cl}_2)\text{POCl}_3$
- 3) $\text{NbOCl}(\text{PO}_2\text{Cl}_2)_2$
- 4) $\text{TaOCl}_2(\text{PO}_2\text{Cl}_2)$
- 5) $\text{ZrCl}_3(\text{PO}_2\text{Cl}_2) \cdot \text{POCl}_3$
- 6) $\text{ZrOCl}(\text{PO}_2\text{Cl}_2) \cdot \text{POCl}_3$
- 7) $\text{HfOCl}(\text{PO}_2\text{Cl}_2) \cdot \text{POCl}_3$
- 8) $\text{ReO}_3(\text{PO}_2\text{Cl}_2) \cdot \text{POCl}_3$
- 9) $\text{WO}_2\text{Cl}(\text{PO}_2\text{Cl}_2)$
- 10) $\text{WO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$

Während (1) eine tetramere Struktur aufweist, bei der die Niobatome an den Ecken eines Quadrats angeordnet sind und über gestreckte, alternierend lange $\text{Nb} \equiv \text{O} - \text{Nb}$ -Brücken verknüpft sind, bilden (2), (5) und (8) dimere Molekülstrukturen aus. In ihnen übernehmen die Dichlorophosphatgruppen Brückenfunktionen, so daß die Metalle über OPO -Brücken zu 8-Ringen verknüpft sind:



Die übrigen Verbindungen sind polymer, bei denen Dichloro-
phosphatbrücken und/oder M-O-M-Brücken vorliegen.

Literaturverzeichnis

- 1 a) H. Basette u. H.S. Taylor, J. Chem. Soc.
99, 1402 (1911)
- b) H. Basette u. H.S. Taylor,
Z. anorg. allg. Chem. 73, 15 (1912)
- 2 J. Danielsen u. S.E. Rasmussen, Acta Chem. Scand.
17, 1971 (1963)
- 3 H. Grunze, Z. Chem. 6, 266 (1966)
- 4 K. Dehnicke u. R. Schmitt, Z. anorg. allg. Chem.
358, 1 (1968)
- 5 M. Meisel u. H. Grunze, Z. anorg. allg. Chem.
400, 128 (1973)
- 6 E. Fluck, Angew. Chem. 72, 752 (1960)
- 7 B. Schaible, W. Haubold u. J. Weidlein,
Z. anorg. allg. Chem. 403, 289 (1974)
- 8 A. Saavedra, Dissertation Universität Marburg 1976
- 9 M. Schmidt, H. Schmidbaur u. I. Ruidisch,
Angew. Chem. 73, 408 (1961)
- 10 M. Schmidt, H. Schmidbaur u. A. Binger,
Chem. Ber. 93, 872 (1960)
- 11 K. Dehnicke, R. Schmitt, A.F. Shihada u. J. Pebler,
Z. anorg. allg. Chem. 404, 249 (1974)
- 12 K. Dehnicke u. R. Schmitt, Z. anorg. allg. Chem.
358, 1 (1968)
- 13 K. Dehnicke u. A.F. Shihada, Z. Naturforsch.
28b, 148 (1973)
- 14 E.J. Schimitschek u. J.A. Trias, Inorg. allg. Chem.
403, 289 (1974)
- 15 J. Weidlein u. K. Dehnicke, Chimia 27, 375 (1973)
- 16 K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. 308, 72 (1961)
- 17 K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. 309, 266 (1961)
- 18 K. Dehnicke, Chem. Ber. 98, 290 (1965)

- 19 H. Müller u. K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. 350, 231 (1967)
- 20 S. Kauffmann u. K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. 347, 318 (1966)
- 21 U. Biermann u. O. Glemser, Chem. Ber. 102, 3342 (1969)
- 22 A. Klopsch u. K. Dehnicke, Z. Naturforsch. 27b, 1304 (1972)
- 23 J. Weidlein, Z. anorg. allg. Chem. 358, 13 (1968)
- 24 A.F. Shihada u. K. Dehnicke, Z. Naturforsch. 28b, 268 (1973)
- 25 J. Nyborg u. J. Danielsen, Acta Chem. Scand. 24, 59 (1970)
- 26 K. Dehnicke, Naturwiss. 52, 58 (1965)
- 27 K. Dehnicke u. K.U. Meyer, Z. anorg. allg. Chem. 331, 121 (1964)
- 28 K. Dehnicke u. W. Liese, Chem. Ber. 110, 3959 (1977)
- 29 R. Gut u. U.G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta 42, 2156 (1959)
- 30 J.H. Canterford u. U.R. Colton, Halides of the Transition Elements, Vol. 2, London n.a. 1968
- 30 a) H. Schäfer u. F. Kahlenberg, Z. anorg. allg. Chem. 305, 327 (1960)
- b) H. Schäfer u. E. Sibbing, Z. anorg. allg. Chem. 305, 341 (1960)
- 31 T.H. Canterford u. O'Donnell, Inorg. Chem. 5, 2, 1444 (1966)
- 32 M. Caingneam, Compt. Rend. 243, 957 (1956)
- 33 J. Strähle, unveröffentlicht
- 34 J. Strähle, Z. anorg. allg. Chem. 375, 238 (1970)
- 35 B. Viard, T. Amaudrut u. U.C. Devin, Bull. Soc. Chim. France 1975 (1940)
- 36 G. Munninghoff, Diplomarbeit Universität Marburg 1977

- 37 L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1968, S. 220- 246
- 38 C.I. Brändén u. I. Lindquist, Acta Chem. Scand. 17, 353 (1963)
- 39 A.J. Edwards, J. Chem. Soc. 4, 3714 (1964)
- 40 H. Preiss, Z. anorg. allg. Chem. 346, 272 (1966)
- 41 H. Preiss, Z. Chem. 6, 350 (1966)
- 42 K. Dehnicke u. A.F. Shihada, Structure and Bonding 28, 51 (1976)
- 43 H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer, Berlin-Heidelberg-New-York 1966, S. 70
- 44 E.W. Wartenberg u. J. Goubeau, Z. anorg. allg. Chem. 329, 269 (1964)
- 45 K. Dehnicke, G. Pausewang u. W. Rüdorff, Z. anorg. allg. Chem. 366, 64 (1969)
- 46 D.E. Sands, A. Zalkin u. R.E. Elson, Acta Cryst. 12, 21 (1959)
- 47 C.U. Djordjevic u. V.T. Kavolic, Inorg. nucl. Chem. 25, 1108 (1963)
- 48 K. Dehnicke u. J. Strähle, Z. anorg. allg. Chem. 339, 171 (1965)
- 49 W. Kolitsch u. K. Dehnicke, Z. Naturforsch. 25b, 1080 (1970)
- 50 K. Dehnicke, Naturwiss. 52, 58 (1965)
- 51 D. Moras, A. Mitschler u. R. Weiss, Acta Cryst. 25B, 1720 (1969)
- 52 J. Weidlein, U. Müller u. K. Dehnicke, Spectrochim. Acta 24A, 253 (1968)
- 53 F.A. Miller u. G.A. Carlson Spectrochim. Acta 16, 1148 (1960)
- 54 F. Schröder, B. Krebs u. R. Mattes, Z. Naturforsch. 27b, 22 (1972)

- 55 F. Schröder u. R. Mattes, Z. Naturforsch. 24b,
1095 (1969)
- 56 O. Jarchow, F. Schröder u. M. Schulz,
Z. anorg. allg. Chem. 363, 58 (1968)
- 57 C.G. Baradough u. J. Stals,
Austral. J. Chem. 19, 741 (1966)
- 58 D.M. Adams u. R.G. Churchill, J. Chem. Soc. (A)
2310 (1968)
- 59 J.C. Evans u. Y.S. Lo
J. Mol. Spectrosc. 26 (1), 147 (1968)
- 60 G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen
Chemie, F. Enke-Verlag, Stuttgart, Bd. 1, S. 237
- 61 Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie,
8. Auflage, Bd. 49, S. 175
- 62 dto., 8. Auflage, Bd. 50, S. 110
- 63 dto., 8. Auflage, Bd. 47, S. 285
- 64 dto., 8. Auflage, Bd. 54, S. 162
- 65 H.C. Loren u. E. Brimm, Inorg. Synth. 1, 180 (1939)
- 66 Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie,
8. Auflage, Bd. 44, S. 254
- 67 H. Hecht, Präparative anorg. Chemie,
Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg,
S. 76 (1951).

Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke danke ich für seine Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. G. Stork und Herrn Dipl.-Chem. J. Kinscher danke ich für wertvolle Beratung und für die Ausführung einiger Analysen.

Herrn Prof. Dr. E. Hellner und Herrn Dipl.-Chem. G. Munninghoff danke ich für die Kristallstrukturuntersuchung der Niobverbindung.

Der Konrad Adenauer Stiftung danke ich für das Stipendium, durch das mir meine Promotion ermöglicht wurde.

L e b e n s l a u f
=====

- 7.2.1944 wurde ich in Tanta/Aegypten geboren
- 1950 - 1956 besuchte ich die Amerikanische
Volksschule in Tanta.
- 1956 - 1962 besuchte ich "El Nasr Girls College"
in Alexandria bis zum Abitur (G.C.E.).
- 1962 - 1966 habe ich 8 Semester in der
Faculty of Science, Alexandria University
studiert und erhielt den Grad eines
B.Sc. (degree of Bachelor of Science)
in Chemie.
- 1967 - 1968 habe ich in einer Batterie-Firma
gearbeitet.
- 1968 - 1971 habe ich in der Assiut-Universität als
Assistentin gearbeitet und im
Dezember 1971 mein M.Sc. (Master
degree of Science) erworben.
- Dez. 1971 -
Okt. 1972 hatte ich eine Stelle als Assistentin
in der Universität Kairo inne.
- Okt. 1972 -
April 1975 begleitete ich meinen Mann in die
Bundesrepublik Deutschland (Hannover),
wo er als Humboldt-Stipendiat tätig war.
Inzwischen habe ich das Goethe-
Institut in Lüneburg besucht,
Kenntnis-Prüfungen in Anorganischer
und Organischer Chemie abgelegt,
und eine Promotion an der T.U. Hannover

im Institut für Anorganische Chemie
begonnen. Im April 1975 mußte ich
meine Promotion abbrechen und zurück
nach Aegypten reisen, weil die
Fakultät in Kairo keine weitere
Genehmigung mehr erteilte.

April 1975 -

Sept. 1976

habe ich als "Assistant lecturer"
im Chemistry Department der
Universität Kairo gearbeitet.

Sept. 1976

erhielt ich von der
Konrad-Adenauer-Stiftung ein
Stipendium.
Im Wintersemester 1976 immatri-
kulierte ich mich an der
Philipps-Universität Marburg und
begann mit der vorliegenden Dissertation
im Fachbereich Chemie.

